

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年10 月27 日 (27.10.2005)

PCT

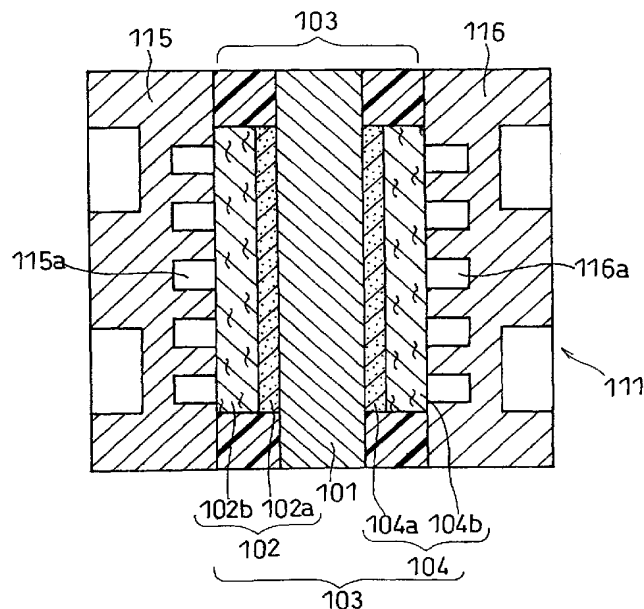
(10) 国際公開番号  
WO 2005/101428 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01B 1/06, H01M 4/86, 8/02, 8/10 (74) 代理人: 石井 和郎, 外(ISHII, Kazuo et al.); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜 2 丁目 3 番 6 号 北浜山本ビル Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/007117
- (22) 国際出願日: 2005 年4 月13 日 (13.04.2005) (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2004-117587 2004 年4 月13 日 (13.04.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 北條 伸彦 (HOJO, Nobuhiko). 新倉 順二 (NIIKURA, Junji). 山本 泰右 (YAMAMOTO, Taisuke).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

[続葉有]

(54) Title: PROTON CONDUCTOR, ELECTROLYTE FILM, ELECTRODE, AND FUEL CELL

(54) 発明の名称: プロトン伝導体、電解質膜、電極および燃料電池



(57) Abstract: A proton conductor which comprises a base, an acid substance, and a basic substance, wherein the acid substance has protons, at least part of the protons are in the state of being dissociated by the basic substance, and at least either of the acid substance and the basic substance has been fixed to a surface of the base. At least part of the acid substance and at least part of the basic substance may be a polymer. The base can be, e.g., a powder or a porous object having pores or through-holes. At least either of the acid substance and the basic substance can be, e.g., an organic compound having a hydrophilic part and a hydrophobic part in the molecule.

[続葉有]

WO 2005/101428 A1



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

---

(57) 要約: 基材と、酸性物質と、塩基性物質と、を有するプロトン伝導体であり、酸性物質が、プロトンを有し、プロトンの少なくとも一部は、塩基性物質により解離されており、酸性物質および塩基性物質の少なくとも一方は、基材表面に固定化されている。酸性物質の少なくとも一部や塩基性物質の少なくとも一部は、高分子でもよい。基材には、粉体や、細孔もしくは貫通孔を有する多孔質体などを用いることができる。酸性物質および塩基性物質の少なくとも一方には、分子内に親水部と疎水部とを有する有機化合物などを用いることができる。

## 明 細 書

### プロトン伝導体、電解質膜、電極および燃料電池

#### 技術分野

- [0001] 本発明は、プロトン伝導体と、それを用いた電解質膜、電極、燃料電池等に関し、特に高温(例えば100℃～200℃)かつ低湿度の環境における化学的安定性およびイオン導電率が改善されたプロトン伝導体に関する。

#### 背景技術

- [0002] 近年、電解質膜にプロトン伝導体である固体高分子電解質膜を用い、常温～80℃程度の温度領域で作動させることができる固体高分子型燃料電池が開発されている。固体高分子型燃料電池の用途は、家庭用電源、分散型電源等の発電システム、あるいはそれらと廃熱利用技術を組み合わせたコージェネレーションシステム、自動車等の移動体の駆動用電源、電子機器等のモバイル端末用の電源と様々である。
- [0003] 固体高分子型燃料電池の実用化のために、一層の高出力化が要望されている。そのためには、燃料電池の動作温度を高温にする、具体的には100℃～200℃に上げることが有効とされている。なぜなら、動作温度を上げることができれば、電池の発電効率が上がり、燃料電池の出力は向上するからである。
- [0004] 現在、固体高分子型燃料電池のプロトン伝導体として一般的に用いられているものは、強酸性官能基を側鎖に有するフッ素系ポリマー、すなわちパーフルオロスルホン酸ポリマーである。なかでもDu Pont社製のNafion(ナフィオン:登録商標)が最も一般的である。パーフルオロスルホン酸ポリマーは、加湿することによって、常温～100℃の温度領域において、 $10^{-1}$  S/cm程度の非常に高いプロトン導電率を有するという長所がある。
- [0005] しかし、パーフルオロスルホン酸ポリマーは、100℃以上の温度では、そのプロトン導電率が大きく低下してしまうという欠点があり、高温環境では使用することができない。パーフルオロスルホン酸ポリマーは、加湿により水を保持し、その水がイオンの伝導経路となっている。100℃以上の温度では、イオンの伝導経路である水が蒸発してしまうため、プロトン導電率が大きく低下するのである。

- [0006] 上記のような課題に対し、強酸をドーピングした塩基性ポリマーをプロトン伝導体として用いることが開示されている(例えば、特許文献1参照)。このプロトン伝導体は、例えばポリベンズイミダゾールのような塩基性のポリマーに、例えば硫酸やリン酸のような液状の強酸をドーピングしたものである。
- [0007] 特許文献1では、「ドーピング」について、以下のように説明されている。強酸を塩基性ポリマーにドーピングすると、強酸はプロトンと酸アニオンに解離する。塩基性ポリマーは、酸から解離したプロトンを受け取り、プロトン化する。プロトン化した塩基性ポリマーは、酸アニオンと、酸／塩基結合を形成する。こうして形成されたプロトン伝導体は、100～200℃の温度領域で低湿度下においても、 $10^{-2}\text{S/cm}$ 以上の高いプロトン導電率を発現する。
- [0008] しかし、特許文献1記載のプロトン伝導体は、塩基性ポリマーに酸性物質を「ドーピング」したものであり、塩基性ポリマーと酸性物質との結合力は必ずしも十分ではない。よって、酸性物質のプロトン伝導体からの脱離が発生し、プロトン導電率が低下しやすいという課題がある。このようなプロトン伝導体を用いた燃料電池は、性能が低下しやすいと考えられる(例えば、非特許文献1参照)。
- [0009] また、酸性ポリマー(あるいは塩基性ポリマー)に、酸／塩基結合を形成するように、塩基性ポリマー(あるいは酸性ポリマー)を含浸させたプロトン伝導体が提案されている(例えば、特許文献2参照)。このプロトン伝導体は、150℃の低湿度状態(窒素気流中)において、 $10^{-3}\sim 10^{-2}\text{S/cm}$ のプロトン導電率を発現すると説明されている。特許文献2記載のプロトン伝導体においては、酸と塩基がいずれもポリマーであるため、酸あるいは塩基が脱離することによるプロトン導電率の低下が軽減されることが考えられる。
- [0010] しかし、特許文献2記載のプロトン伝導体は、100～200℃の温度領域では、プロトン導電率が実用的なレベルに達しないという課題がある。これは、酸性物質と塩基性物質の両方がポリマーであるため、プロトン伝導体中の酸性物質あるいは塩基性物質の含有量を十分に大きくできないためと考えられる。通常、酸性あるいは塩基性の官能基を含んだポリマーは、官能基量が増大するに従って、機械的強度および化学的安定性が低下する。

- [0011] 機械的強度の低いプロトン伝導体から、例えば電解質膜を作製しても、膜の強度が弱いため、破断等の問題が生じることになる。また、プロトン伝導体の化学的安定性が低下すると、ポリマーが高温で溶出したり、水に溶解したりするという問題も顕著となる。また、100～200℃の温度領域では、耐熱性を維持できるポリマーの種類が限られるという問題もある。
- [0012] さらに、酸性ポリマーと、塩基性ポリマーと、弾性ポリマーとを含んだプロトン伝導体も開示されている(例えば、特許文献3参照)。弾性ポリマーを含むことにより、酸性ポリマーおよび塩基性ポリマーのみからなるプロトン伝導体よりも機械的強度が向上したプロトン伝導体を得ることが可能である。
- [0013] しかし、特許文献3記載のプロトン伝導体は、機械的強度の向上をもたらすものではあるが、化学的安定性の低下を改善するものではない。化学的安定性を維持する観点からは、プロトン伝導体に含まれる酸性物質あるいは塩基性物質の量を十分に大きくすることができない。よって、結局、100～200℃の温度領域でのプロトン導電率も十分に高いレベルには達しないことになる。

特許文献1:特表平11-503262号公報

特許文献2:特開2001-236973号公報

特許文献3:特表2003-535940号公報

非特許文献1:Electrochemistry, 2002年, 第70巻, 第12号, p. 943-945.

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

- [0014] 上述のように、燃料電池を始めとする様々な分野で、高温かつ低湿度でも高いイオン導電率を示すプロトン伝導体が望まれている。例えば、燃料電池の発電効率を向上させ、一層の高出力化を可能とするためには、プロトン伝導体の高性能化が非常に有効である。具体的には、100℃～200℃の温度領域で低湿度下においても、安定して高いイオン導電率を示すプロトン伝導体の開発が望まれている。しかし、多数の取り組みがなされているにもかかわらず、高温かつ低湿度で、化学的に安定で、かつ、高いイオン導電率を示すプロトン伝導体は未だ得られていない。

### 課題を解決するための手段

- [0015] 本発明は、100℃～200℃の温度領域において、低湿度下でも、化学的に安定で、高イオン導電率を示すプロトン伝導体を提供する。すなわち、本発明は、基材と、酸性物質と、塩基性物質とを有するプロトン伝導体に関し、酸性物質は、プロトンを有し、プロトンの少なくとも一部は、塩基性物質により解離されており、酸性物質および塩基性物質の少なくとも一方は、基材表面に固定化されている。
- [0016] 本発明において、酸性物質および塩基性物質は、ブレンステッドの定義による酸および塩基に相当する。よって、酸性物質は、解離によりプロトンを生成する物質であり、塩基性物質は、プロトンを受け取る物質である。酸性物質と塩基性物質の酸性度(pKa)は異なり、酸性度の高い方が酸性物質となり、低い方が塩基性物質となる。なお、酸性物質のプロトンは、全てが塩基性物質により解離されていてもよく、一部のプロトンが塩基性物質により解離されているだけでもよい。通常は、ほとんど、もしくは全てのプロトンが塩基性物質により解離されと考えられる。
- [0017] 本発明において、酸性物質および塩基性物質の少なくとも一方は、どのような形態で基材表面に固定化されていてもよいが、通常は、共有結合により固定化されている。例えば、本発明は、酸性物質が、基材表面に共有結合により固定化されている場合、塩基性物質が、基材表面に共有結合により固定化されている場合、酸性物質および塩基性物質の両方が、基材表面に共有結合により固定化されている場合などを含む。
- [0018] 本発明において、基材とは、酸性物質および塩基性物質の少なくとも一方を固定化するための担体であり、基材の形態は特に限定されない。基材は、例えば粉体、粒状物、微粒子、膜、シートなどの形態を有する。
- 本発明のプロトン伝導体を、例えば電解質膜に用いる場合には、非電子伝導性の材料を基材に用いることが要求される。本発明のプロトン伝導体を、例えば電極に含ませて用いる場合には、電子伝導性の材料を基材に用いてもよく、非電子伝導性の材料を基材に用いてもよい。
- [0019] 本発明のプロトン伝導体は、様々な高分子をバインダとして含有してもよい。また、酸性物質および塩基性物質の少なくとも一方は、高分子であってもよい。高分子を用いることにより、プロトン伝導体の水に対する安定性を向上させることができる。また

、本発明においては、酸性物質および塩基性物質の少なくとも一方が、基材表面に固定化されているため、プロトン伝導体の化学的安定性の低下は抑制される。よって、酸性物質に対する塩基性物質の割合もしくは塩基性物質に対する酸性物質の割合が制限されず、イオン導電率の高いプロトン伝導体を得ることができる。

[0020] できるだけイオン導電率を向上させる観点からは、基材の表面積を大きくすることが好ましい。表面積の大きな基材としては、例えば微粒子や多孔質体が挙げられる。微粒子の粒子径、表面積などや、多孔質体の孔径などを制御することにより、プロトン伝導体の性能を様々に制御することが可能である。

[0021] 本発明において、酸性物質の少なくとも一部、および／または、塩基性物質の少なくとも一部(すなわち酸性物質および塩基性物質の少なくとも一方の少なくとも一部)は、高分子であり、基材が前記高分子のマトリックス中に保持されていることが好ましい。なお、高分子のマトリックスとは、高分子樹脂の物理架橋あるいは化学架橋により形成される網目状構造のことを指す。

このような形態のプロトン伝導体には、例えば以下が含まれる。

[0022] (a1) 酸性物質の少なくとも一部が高分子であり、塩基性物質が基材表面に固定化されており、前記高分子が形成するマトリックス中に、前記基材が保持されているプロトン伝導体。

(a2) 酸性物質の少なくとも一部が高分子であり、酸性物質および塩基性物質が基材表面に固定化されており、前記高分子が形成するマトリックス中に、前記基材が保持されているプロトン伝導体。

[0023] (b1) 塩基性物質の少なくとも一部が高分子であり、酸性物質が基材表面に固定化されており、前記高分子が形成するマトリックス中に、前記基材が保持されているプロトン伝導体。

(b2) 塩基性物質の少なくとも一部が高分子であり、酸性物質および塩基性物質が基材表面に固定化されており、前記高分子が形成するマトリックス中に、前記基材が保持されているプロトン伝導体。

[0024] (c1) 酸性物質の少なくとも一部および塩基性物質の少なくとも一部が高分子であり、塩基性物質が基材表面に固定化されており、前記高分子が形成するマトリックス中に

、前記基材が保持されているプロトン伝導体。

(c2) 酸性物質の少なくとも一部および塩基性物質の少なくとも一部が高分子であり、酸性物質が基材表面に固定化されており、前記高分子が形成するマトリックス中に、前記基材が保持されているプロトン伝導体。

(c3) 酸性物質の少なくとも一部および塩基性物質の少なくとも一部が高分子であり、酸性物質および塩基性物質が基材表面に固定化されており、前記高分子が形成するマトリックス中に、前記基材が保持されているプロトン伝導体。

[0025] 本発明において、酸性物質および塩基性物質を両方とも基材表面に固定化する場合、酸性物質と塩基性物質とを同じ基材に固定化してもよく、酸性物質を固定化した基材と、塩基性物質を固定化した基材とを、混合するなどして、併用してもよい。

[0026] 酸性物質および塩基性物質の両方が基材表面に固定化されている場合、酸性物質および塩基性物質を固定化した基材は、必ずしも酸性物質や塩基性物質の高分子が形成するマトリックス中に保持する必要はない。酸性物質のプロトンが塩基性物質により解離された状態であれば、酸性物質および塩基性物質を固定化した基材だけを、そのままプロトン伝導体として用いることもできるし、用途に応じて成形して用いることもできる。また、酸性物質および塩基性物質を固定化した基材を、実質的に酸性も塩基性も有さない中性の高分子が形成するマトリックス中に保持したものをプロトン伝導体として用いることもできる。

[0027] 基材は、細孔もしくは貫通孔を有する多孔質体であることが好ましい。すなわち、酸性物質および塩基性物質の少なくとも一方は、基材である多孔質体の細孔もしくは貫通孔の内部に含まれていることが好ましい。このような形態のプロトン伝導体には、例えば以下が含まれる。

[0028] (d1) 酸性物質の少なくとも一部が、多孔質体の細孔もしくは貫通孔の内壁に固定化されているプロトン伝導体。この場合、酸性物質のプロトンを塩基性物質により解離させる観点から、塩基性物質も細孔もしくは貫通孔の内部に含まれていることが好ましい。

(d2) 塩基性物質の少なくとも一部が、多孔質体の細孔もしくは貫通孔の内壁に固定化されているプロトン伝導体。この場合、酸性物質のプロトンを塩基性物質により解離



させる観点から、酸性物質も細孔もしくは貫通孔の内部に含まれていることが好ましい。

(d3) 酸性物質の少なくとも一部および塩基性物質の少なくとも一部が、多孔質体の細孔もしくは貫通孔の内壁に固定化されているプロトン伝導体。

[0029] 本発明において、酸性物質および塩基性物質は、ブレンステッドの定義による酸および塩基に相当するものであれば、特に限定されないが、例えば、分子内に親水部と疎水部とを有する有機化合物を好ましく用いることができる。分子内に親水部と疎水部とを有する有機化合物は、特に基材が多孔質体である場合に好適であり、多孔質体が貫通孔を有する場合に最も適している。

[0030] 分子内に親水部と疎水部とを有する有機化合物は、細孔もしくは貫通孔の内部で累積膜(単分子累積膜)、すなわちLangmuir-Blodgett膜(LB膜)を形成することができる。累積膜を形成することにより、より多くのイオン伝導経路を形成することが可能となる。良好な累積膜を形成する観点からは、酸性物質および塩基性物質の両方が、分子内に親水部と疎水部とを有する有機化合物であることが好ましい。このような形態のプロトン伝導体には、例えば以下のような第1層および第2層を含むプロトン伝導体が含まれる。累積数は特に限定されず、以下の態様は第3層以上の層を有してもよい。

[0031] (e1) 酸性物質の少なくとも一部が、多孔質体の細孔もしくは貫通孔の内壁に固定化されて第1層を形成しており、固定化された酸性物質の親水部に向かって、塩基性物質の親水部が配向して第2層を形成しているプロトン伝導体。

(e2) 塩基性物質の少なくとも一部が、多孔質体の細孔もしくは貫通孔の内壁に固定化されて第1層を形成しており、固定化された塩基性物質の親水部に向かって、酸性物質の親水部が配向して第2層を形成しているプロトン伝導体。

(e3) 酸性物質の少なくとも一部が、多孔質体の細孔もしくは貫通孔の内壁に固定化されて第1層を形成しており、固定化された酸性物質の疎水部に向かって、塩基性物質の疎水部が配向して第2層を形成しているプロトン伝導体。

(e4) 塩基性物質の少なくとも一部が、多孔質体の細孔もしくは貫通孔の内壁に固定化されて第1層を形成しており、固定化された塩基性物質の疎水部に向かって、酸

性物質の疎水部が配向して第2層を形成しているプロトン伝導体。

なお、基材に貫通孔を有する多孔質体を利用すれば、より良好なイオン伝導経路を形成することが可能となる。

[0032] 酸性物質および塩基性物質の少なくとも一方が、多孔質体の細孔もしくは貫通孔の内部に含まれている場合、電解質として本発明のプロトン伝導体を用いるときは、細孔もしくは貫通孔の残された空隙には、非電子伝導性物質が充填されていることが好ましい。イオン伝導経路を形成した後に、非電子伝導性物質で空隙を閉塞することにより、プロトン以外の物質がプロトン伝導体を透過するのを抑制することができる。例えば、プロトン伝導体から燃料電池の電解質膜を形成する場合、燃料や酸化剤が電解質膜を透過してしまうリークを低減することが可能となる。

[0033] 基材には、有機物質を用いることもできるが、無機物質からなることが好ましい。無機物質は一般的に耐熱性に優れており、また、無機物質からなる基材表面には、共有結合により酸性物質または塩基性物質を固定化することが容易だからである。

[0034] 本発明は、また、上記プロトン伝導体を含んだ電解質膜に関する。本発明の電解質膜は、上記プロトン伝導体を様々な方法で膜状に成形したものである。本発明の電解質膜は、100℃～200℃の温度領域において、低湿度下でも十分なプロトン伝導性を発現することが可能である。

[0035] 本発明は、また、上記プロトン伝導体を含んだ電極に関する。本発明の電極は、燃料電池のアノードおよび／またはカソードとして好適である。燃料電池のアノードやカソードは、プロトン伝導体の他に、燃料の酸化や酸化剤の還元を促進する触媒を含む。

[0036] 本発明は、また、アノード、カソードおよびこれらの間に介在する電解質膜を具備する燃料電池に関する。本発明の燃料電池は、アノード、カソードおよび電解質膜より選ばれる少なくとも1つが、上記プロトン伝導体を含んでいる。本発明の燃料電池は、100℃～200℃の温度領域において、低湿度下でも動作可能である。

本発明の燃料電池には、以下が全て含まれる。

(f1) 本発明のプロトン伝導体が、電解質膜だけに含まれているMEAを具備する燃料電池。

(f2) 本発明のプロトン伝導体が、アノードだけに含まれているMEAを具備する燃料電池。

(f3) 本発明のプロトン伝導体が、カソードだけに含まれているMEAを具備する燃料電池。

(f4) 本発明のプロトン伝導体が、電解質膜と、アノードだけに含まれているMEAを具備する燃料電池。

(f5) 本発明のプロトン伝導体が、電解質膜と、カソードだけに含まれているMEAを具備する燃料電池。

(f6) 本発明のプロトン伝導体が、アノードと、カソードだけに含まれているMEAを具備する燃料電池。

(f7) 本発明のプロトン伝導体が、アノードと、カソードと、電解質膜に含まれているMEAを具備する燃料電池。

#### 発明の効果

- [0037] 本発明のプロトン伝導体は、高温領域(例えば100℃～200℃)で、低湿度下においても、化学的に安定で、高いプロトン導電率を示す。本発明のプロトン伝導体は、燃料電池を始め、一次電池、二次電池、コンデンサ、センサ、エレクトロクロミックデバイス、電気分解セル、水素ポンプ、アクチュエータ、太陽電池など、イオン伝導体を用いる様々なデバイスに適用可能であり、デバイスの特性の向上をもたらす。例えば、本発明のプロトン伝導体を用いて、燃料電池の電解質膜や電極を得る場合、燃料電池の稼働システム内の加湿器を小型化あるいは省略することが可能となる。また、現在70～80℃程度である燃料電池の動作温度を100℃以上に上げることにより、燃料電池の高出力化が可能となる。

#### 図面の簡単な説明

- [0038] [図1]本発明の第1実施形態に係るプロトン伝導体の断面概略図である。  
[図2]本発明の第1実施形態に係るプロトン伝導体内部の概略図である。  
[図3]本発明の第1実施形態に係る基材表面と酸性物質との結合状態を示す概念図である。  
[図3a]図3の基材表面の拡大概念図である。

[図4]本発明の第2実施形態に係る基材表面と酸性物質との結合状態を示す概念図である。

[図4a]図4の基材表面の拡大概念図である。

[図5]本発明の第3実施形態に係る基材表面と酸性物質との結合状態を示す概念図である。

[図5a]図5の基材表面の拡大概念図である。

[図6]本発明の第4実施形態に係るプロトン伝導体の断面概略図(a)およびプロトン伝導体内部の概略図(b)である。

[図7]本発明の第5実施形態に係るプロトン伝導体の断面概略図(a)およびプロトン伝導体内部の概略図(b)である。

[図8]本発明の第5実施形態に係る基材表面と酸性物質との結合状態と、酸性物質と塩基性物質との酸／塩基結合状態とを示す概念図である。

[図8a]図8の基材表面の拡大概念図である。

[図9]本発明の第6実施形態に係るプロトン伝導体の概略斜視図である。

[図9a]図9の基材が有する貫通孔の内壁面の拡大概念図である。

[図10]本発明の第7実施形態に係る膜電極接合体の概略平面図である。

[図11]本発明の第7実施形態に係る燃料電池の概略断面図である。

発明を実施するための最良の形態

#### [0039] 第1実施形態

図1は、本実施形態に係るプロトン伝導体から成形した膜の断面概略図であり、図2は、本実施形態に係るプロトン伝導体内部の概略図である。図1および図2において、プロトン伝導体11の内部には、酸性物質または塩基性物質が共有結合により表面に固定化された粒子状の基材12が分散している。基材12の周囲には、基材12を保持するマトリックスとなる高分子13が存在する。基材表面に酸性物質が固定化されている場合には、高分子13は塩基性物質からなり、基材表面に塩基性物質が固定化されている場合には、高分子13は酸性物質からなる。

[0040] 基材12の表面と高分子13との界面では、酸性物質のプロトンが、塩基性物質により解離されて、酸／塩基結合が形成されている。酸／塩基結合が形成されている基

材表面と高分子との界面は、塩基により解離されたプロトンが存在するため、イオン伝導経路となり、高いイオン導電率を発現する。

酸／塩基結合とは、酸性物質と塩基性物質との間に働く結合であり、プロトンを放出して酸アニオンとなった酸性物質と、プロトンを受容して塩基カチオンとなった塩基性物質との間の、すなわちアニオンとカチオンとの間のクーロン力による結合を意味する。

[0041] 酸と塩基との相互作用は、酸性物質または塩基性物質をプロトン伝導体中に束縛する保持力として働く。また、基材表面には、酸性物質または塩基性物質が共有結合により強固に固定化されていることから、酸性物質や塩基性物質がプロトン伝導体から溶出したり、酸性物質や塩基性物質が水に溶解したりすることが抑制される。よって、化学的に安定なプロトン伝導体が得られる。

[0042] イオン導電率を向上させるためには、基材表面に固定化する酸性物質または塩基性物質の導入量を多くすることが有効である。本実施形態では、基材の表面積を大きくすることにより、プロトン伝導体の化学的安定性の低下を招くことなく、酸性物質または塩基性物質の導入量を多くすることができる。

[0043] 酸性物質または塩基性物質を表面に固定化した基材を、高分子中に分散させる方法は、特に限定されないが、例えば、酸性物質または塩基性物質を表面に固定化した基材を、所定の高分子と混合すればよい。また、高分子を溶媒に溶解させて溶液を調製し、その溶液中に酸性物質または塩基性物質を表面に固定化した基材を分散させ、得られた分散液を任意の形状に成形する方法も便利である。分散液をキャストし、乾燥することにより、プロトン伝導体を膜状に成形することができる。図1では、プロトン伝導体からなる膜を示したが、本実施形態のプロトン伝導体は、任意の形状に成形することができる。

[0044] 基材表面に塩基性物質が固定化されている場合、基材を分散させる高分子は、少なくとも酸性物質(酸性高分子)を含む。酸性高分子は、特に限定されず、酸性官能基を主鎖もしくは側鎖に有する様々な高分子を用いることができる。例えば、パーフルオロスルホン化炭化水素類、スルホン化ポリエーテルエーテルケトン、スルホン化ポリエーテルエーテルスルホン、スルホン化ポリスチレン、ポリビニルリン酸等が代表

的なものとして挙げられる。

- [0045] 基材表面に酸性物質が固定化されている場合、基材を分散させる高分子は、少なくとも塩基性物質(塩基性高分子)を含む。塩基性高分子は、特に限定されず、塩基性官能基を主鎖もしくは側鎖に有する様々な高分子を用いることができる。例えば、ポリベンズイミダゾール、ポリビニルイミダゾール、ポリベンズオキサゾール、ポリベンゾチアゾール等が代表的なものとして挙げられる。
- [0046] 基材を分散させる高分子は、酸性高分子と塩基性高分子との混合物であってもよく、さらに中性高分子を含んでもよい。また、酸性高分子と中性高分子との混合物や、塩基性高分子と中性高分子との混合物を用いてもよい。
- [0047] 燃料電池に適用されるプロトン伝導体を得る場合、少なくとも酸性物質を表面に固定化した基材を用い、基材を分散させる高分子には、少なくとも塩基性高分子を含ませることが好ましい。酸性高分子は、酸性官能基の導入量を増やした場合に、化学的および強度的に不安定になりやすいからである。酸性物質は、高分子として用いるよりも、基材に固定化した方が有利である。
- [0048] プロトン伝導体の成形体を強化する観点から、プロトン伝導体に補強材を含ませてもよい。補強材の形態は、特に限定されない。例えば、高分子のマトリックスに添加するフィラーや樹脂、メッシュ状の芯材、細孔もしくは貫通孔を有し、孔内部にプロトン伝導体を充填できる多孔質体、表面にプロトン伝導体の膜を保持できる緻密なシートもしくは多孔質シートなどが挙げられる。
- [0049] 本発明のプロトン伝導体を電解質膜として用いる場合、補強材の材質は、電子伝導性を有さない材料であれば、特に限定されず、様々な材料を用いることができる。例えば、アルミナ、シリカ、チタニア等の酸化物や、ポリオレフィン樹脂、フッ素樹脂、アラミド樹脂、シリコーン樹脂、アミド樹脂、イミド樹脂、メラミン樹脂、ポリフッ化ビニリデン、ポリシロキサン、ポリアクリロニトリル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフォスファゼン等の高分子が挙げられる。本発明のプロトン伝導体を電極中に含ませて用いる場合、補強材の材質は、電子伝導性を有する材料であってもよい。具体的には、上記電子伝導性を有さない材料の他に、カーボン、金属、導電性高分子なども使用可能である。

[0050] 次に、酸性物質が固定化された基材表面の具体例について説明する。

図3は、本実施形態に係る基材表面と酸性物質との結合状態を示す概念図であり、図3aは、基材表面の拡大概念図である。図3および図3aにおいて、粒子状の基材31の表面には、酸性物質である有機分子32の一端が、共有結合により固定化されている。有機分子32の他端には、酸性基であるスルホン酸基33が存在する。

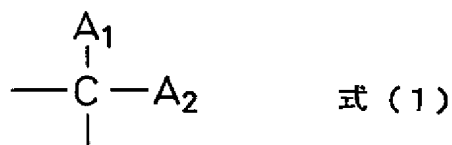
[0051] スルホン酸基33を有する有機分子32を、基材31の表面に固定化する方法は、特に限定されないが、活性水素を有する基材表面に有機物を固定化する際には、カップリング反応を利用することができる。例えば、シランカップリング反応を利用する場合、基材表面の水酸基とSiとの結合を介して、有機分子32が基材表面に固定化される。

[0052] カップリング剤を、例えば溶媒に溶解し、得られた溶液中に基材を浸漬することにより、基材表面の活性水素とカップリング剤の結合性基とが結合し、基材表面に有機分子が固定化される。結合性基がシラン基である場合、シロキサン結合が形成される。

[0053] カップリング反応で用いるカップリング剤は、特に限定されないが、例えば、分子内に  $\text{SiX}_n\text{Y}_m$  基（ただし、Xは、それぞれ独立に、ハロゲン原子または炭素数8以下のアルコキシ基、Yは、それぞれ独立に、炭素数8以下の炭化水素基を少なくとも1つ含む芳香環置換基、水素原子、炭素数8以下の炭化水素基またはフェニル基、 $0 < n$ 、 $0 < m$ 、 $n + m = 3$ である）を含む有機分子が挙げられる。

[0054] また、下記式(1)～(3)に示す官能基よりなる群から選ばれる少なくとも1種を含む有機分子をカップリング剤として用いることもできる。

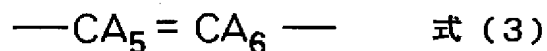
[0055] [化1]



[0056] [化2]



[0057] [化3]



[0058] ただし、式(1)～(3)において、 $\text{A}_1 \sim \text{A}_6$ は、 $-(\text{CH}_2)_s \text{COOH}$  ( $s$ は0～3の整数)、 $-(\text{CH}_2)_t \text{OH}$  ( $t$ は0～3の整数)、および、 $-(\text{CH}_2)_u \text{NXY}$  ( $u$ は0～2の整数、XおよびYは、それぞれ独立に、炭素数8以下の炭化水素基を少なくとも1つ含む芳香環置換基、水素原子、炭素数8以下の炭化水素基またはフェニル基)から選ばれる少なくとも1種である。

[0059] 図3aには、有機分子32の結合部位がSiを含む例を挙げたが、Si以外に、Ti、Ge、Sn、Zr、Hfなどが結合部位となる場合もある。その場合も、式(1)～(3)の官能基を有するカップリング剤を用いることができる。

[0060] スルホン酸基を有する酸性物質を基材表面に固定化する場合、例えば、スルホン酸基を導入可能な基を有するカップリング剤を用いて、有機分子を基材表面に固定化する。その後、スルホン酸基を導入可能な基にスルホン酸基を導入し、有機分子内にスルホン酸基を導入する。また、予めスルホン酸基を有するカップリング剤を用いて、基材表面にスルホン酸基を有する有機分子を固定化してもよい。その他にも、様々な方法により、スルホン酸基を有する酸性物質を基材表面に固定化することができる。

[0061] 上記のようなカップリング剤を用いる場合、基材表面にはカップリング剤が結合できる活性水素が存在する必要がある。よって、基材には、金属酸化物、ガラス、セラミック、粘土、カーボン、樹脂、シリカなどを用いることができる。より具体的には、遷移金属酸化物、アルミナ、フッ素系樹脂、アラミド樹脂、シリコーン樹脂、アミド樹脂、イミド樹脂、メラミン樹脂などを用いることができる。多孔質体の基材が必要な場合には、例えば、シリカゲル、ゼオライト、チタニア、アルミナなどの多孔質セラミックを用いてもよ



い。本発明のプロトン伝導体を電解質膜として用いる場合、通常、基材には電子伝導性を有さないものを用いるが、金属などの電子伝導性を有する材料であっても、表面処理等により電子伝導性が大きく低下していれば、基材として用いることができる。本発明のプロトン伝導体を電極中に含ませて用いる場合、基材は電子伝導性を有する材料であってもよい。

[0062] 基材表面に酸性物質または塩基性物質を固定化することから、基材の比表面積は大きい方がよく、例えば $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有することが好ましく、 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有することが更に好ましい。また、基材がプロトン伝導体中に均等に分散した方が優れたプロトン伝導性が得られることから、基材は微粒子であることが好ましく、微粒子の平均粒径は $30\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。

[0063] スルホン酸基の他に、使用可能な酸性基としては、フォスフォニル基( $-\text{HPO}$ )、フォスフィニル基( $-\text{H}_2\text{PO}$ )、スルフォニル基( $-\text{SO}_2-$ )、スルフィニル基( $-\text{SO}-$ )、カルボキシル基( $-\text{COOH}$ )、ホスホン酸基( $-\text{PO}(\text{OH})_2$ )、ホスフィン酸基( $-\text{HP}(\text{O}(\text{OH}))$ )、スルホン酸基( $-\text{SO}_3\text{H}$ )、スルフィン酸基( $-\text{SO}_2\text{H}$ )、メルカプト基( $-\text{SH}$ )、水酸基( $-\text{OH}$ )、およびリン酸基( $-\text{PO}_4$ )などがある。なかでも酸性度の高いカルボキシル基、ホスホン酸基、スルホン酸基等を有する有機分子が好ましい。酸性度が高い方が、プロトンの解離度が大きく、プロトン伝導性に優れたプロトン伝導体を得られる傾向がある。

[0064] 基材に固定化する塩基性物質としては、エーテル結合基( $-\text{O}-$ )、ニトロ基( $-\text{NO}_2$ )、第4級アンモニウム基( $-\text{NH}_4^+$ )、アミノ基( $-\text{NH}_2$ )、イミダゾール基、ベンズイミダゾール基、オキサゾール基、インドール基などの複素環状窒素含有基などを含む有機分子が挙げられる。なかでも塩基能に優れ、かつ安定性に優れる点で、第4級アンモニウム基、アミノ基、複素環状窒素含有基等を有する有機分子が好ましい。

[0065] 酸性物質と塩基性物質との組み合わせに関しては、特に限定はない。ブレンステッドの定義による酸／塩基の対を形成できる様々な組み合わせを用いることができる。

[0066] 第2実施形態

本実施形態のプロトン伝導体は、基材表面に固定化される有機分子の状態が異な

る点以外、第1実施形態と同様であるので、第1実施形態との相違点を中心に説明する。ここでは、酸性物質が固定化された基材表面の具体例について説明する。

[0067] 図4は、本実施形態に係る基材表面と酸性物質との結合状態を示す概念図であり、図4aは、基材表面の拡大概念図である。図4および図4aにおいて、粒子状の基材41の表面には、酸性物質である累積有機分子42の一端が、共有結合により固定化されている。基材と有機分子との結合には、第1実施形態で説明した様々なカップリング反応を利用することができる。図4aでは、2つのスルホン酸基43を有する累積有機分子42を、シランカップリング剤を用いて基材表面に固定化した例を示している。

[0068] 累積有機分子42は、例えば、第1有機分子(カップリング剤)を基材に固定化した後、さらに、第1有機分子に第2有機分子を導入することにより得られる。さらに同様の操作を繰り返し、任意の個数の有機分子を累積させて、基材表面に固定化することができる。その際、各有機分子が、予めスルホン酸基を有する場合には、有機分子を累積するだけで、複数のスルホン酸基を有する累積有機分子を基材表面に固定化できる。各有機分子が、予めスルホン酸基を有さない場合には、有機分子を累積した後、スルホン酸基を各有機分子単位に導入する。また、予め複数の有機分子単位からなる累積有機分子を調製し、これを基材表面に固定化してもよい。他にも様々な方法で、複数のスルホン酸基を有する累積有機分子を基材表面に固定化することができる。

[0069] カップリング剤には、基材との結合性基と、有機分子単位との結合性基とを有するものを用いる。有機分子単位との結合性基には、例えば二重結合を有する基を利用することができる。カップリング剤は、スルホン酸基を有してもよく、有さなくてもよい。また、カップリング剤がスルホン酸基を有さない場合、有機分子を累積した後に、スルホン酸基を導入してもよく、導入しなくてもよい。

[0070] 複数の有機分子を累積させる場合、各有機分子単位には、他の有機分子単位との結合部位が必要である。よって、各有機分子単位は、累積が可能となるように、それぞれ一対の結合部位を有する。また、各有機分子単位は、酸性基または塩基性基を有するか、酸性基または塩基性基を導入可能な基を有する。有機分子単位の累積数は、特に限定されない。基材上に酸性物質または塩基性物質として累積有機分子

を固定化することにより、基材の表面積が同じであっても、酸性基または塩基性基の基材への導入量を増加させることができる。

[0071] 第3実施形態

本実施形態のプロトン伝導体は、基材表面に固定化される有機分子の状態が異なる点以外、第1実施形態と同様であるので、第1実施形態との相違点を中心に説明する。ここでは、酸性物質が固定化された基材表面の具体例について説明する。

[0072] 図5は、本実施形態に係る基材表面と酸性物質との結合状態を示す概念図であり、図5aは、基材表面の拡大概念図である。図5および図5aにおいて、粒子状の基材51の表面には、酸性物質である有機高分子52の一端が、共有結合により固定化されている。基材と有機高分子52との結合には、第1実施形態で説明した様々なカップリング反応を利用することができる。図5aでは、複数のスルホン酸基53を有する有機高分子52を、シランカップリング剤を用いて基材表面に固定化した例を示している。

[0073] 有機高分子52は、例えば、例えば二重結合などの重合性官能基を有するカップリング剤を基材に固定化した後、前記重合性官能基を起点として重合を開始するモノマーと接触させ、モノマーを重合させることにより、基材表面に固定化することができる。その際、モノマーが、予めスルホン酸基を有する場合には、モノマーを重合させるだけで、複数のスルホン酸基を有する有機高分子を基材表面に固定化できる。モノマーが、予めスルホン酸基を有さない場合には、モノマーを重合させた後、スルホン酸基を各モノマー単位に導入する。また、予め複数のモノマー単位からなる有機高分子を調製し、これを基材表面に固定化してもよい。他にも様々な方法で、複数のスルホン酸基を有する有機高分子を基材表面に固定化することができる。

[0074] カップリング剤には、基材との結合性基と、重合性官能基とを有するものを用いる。カップリング剤は、スルホン酸基を有してもよく、有さなくてもよい。また、カップリング剤がスルホン酸基を有さない場合、モノマーを重合させた後に、スルホン酸基を導入してもよく、導入しなくてもよい。

[0075] モノマーを重合させる手法には、様々な重合反応を利用することが可能である。具体的には、ラジカル反応重合、アニオン反応重合、カチオン反応重合、リビング反応

重合、触媒反応重合、縮合反応重合、開環重合、プラズマグラフト集合、熱重合などの重合方法を用いればよい。重合方法は、モノマーの種類に応じて当業者が選択すればよい。

[0076] カップリング剤を用いずに、有機高分子を基材表面に固定化することも可能である。すなわち、上記種々の重合反応を利用して、基材表面から直接有機高分子を成長させることも可能である。この場合、基材には、有機物質を好適に用いることができる。具体的には、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸エステル等の有機物微粒子などを基材に用いることができる。

[0077] 基材として有機物微粒子を用い、その表面から酸性物質または塩基性物質である有機高分子を成長させた場合、従来の均一な酸性ポリマーと塩基性ポリマーとの複合物では導入できないような多量の酸性基あるいは塩基性基を高分子に導入することが可能となる。均一な酸性ポリマーと塩基性ポリマーとの複合物の場合、例えば酸性ポリマーが水に溶解してしまうため、多量の酸性基を導入することはできない。一方、基材として有機物微粒子を用いた場合には、有機高分子は基材と一体化しているため、水に対する溶解性が小さくなる。

[0078] 基材表面に固定化する酸性または塩基性の有機高分子は、最終的にマトリックスとなる酸性高分子または塩基性高分子と酸／塩基結合を形成しやすいことが望まれる。よって、基材表面に固定化する有機高分子は、三次元架橋されたものよりも、二次元に伸びた線状高分子であることが望ましい。

#### [0079] 第4実施形態

本実施形態のプロトン伝導体についても、第1実施形態との相違点について説明する。図6は、本実施形態に係るプロトン伝導体から成形した膜の断面概略図(a)およびプロトン伝導体内部の概略図(b)を示す。

図6において、プロトン伝導体61の内部には、酸性物質が共有結合により表面に固定化された粒子状の基材62と、塩基性物質が共有結合により表面に固定化された粒子状の基材63とが分散している。基材62および基材63の周囲には、これらの基材を保持するマトリックスとなる高分子64が存在する。

[0080] 本実施形態のプロトン伝導体は、図6のように、酸性物質が表面に固定化された基

材と、塩基性物質が表面に固定化された基材とを複合化することにより得ることができる。なお、基材表面に酸性物質や塩基性物質を固定化する方法は、第1～第3実施形態ですでに説明したとおりである。

- [0081] 基材62の表面に固定化された酸性物質と、基材63の表面に固定化された塩基性物質63との界面、すなわち粒子状の基材62と基材63との隙間では、酸性物質のプロトンが、塩基性物質により解離されて、酸／塩基結合が形成されている。よって、基材62と基材63との隙間に、塩基により解離されたプロトンが存在し、ここがイオン伝導経路となる。したがって、図6でマトリックスを形成している高分子64は、プロトン伝導体を形成する上で必要不可欠ではなく、高分子64を用いずにプロトン伝導体を得ることも可能である。
- [0082] 高分子のマトリックスを用いない場合、酸性物質を固定化した粒子状の基材と、塩基性物質を固定化した粒子状の基材とを、混合すればプロトン伝導体を得られる。また、酸性物質を固定化した粒子状の基材と塩基性物質を固定化した粒子状の基材との混合物を溶媒に分散させ、得られた分散液を任意の形状に成形する方法も便利である。例えば、分散液をキャストし、乾燥し、必要に応じてプレスすることにより、プロトン伝導体を膜状に成形することができる。図6では、プロトン伝導体からなる膜を示したが、本実施形態のプロトン伝導体は、任意の形状に成形することができる。
- [0083] 基材62の表面に固定化された酸性物質は、基材63の表面に固定化された塩基性物質との酸／塩基結合により束縛され、かつ基材62の表面には共有結合により強固に固定されている。同様に、基材63の表面に固定化された塩基性物質は、基材62の表面に固定化された酸性物質との酸／塩基結合により束縛され、かつ基材63の表面には共有結合により強固に固定されている。よって、酸性物質や塩基性物質がプロトン伝導体から溶出したり、酸性物質や塩基性物質が水に溶解したりすることが抑制される。よって、化学的に安定なプロトン伝導体を得られる。
- [0084] 高分子のマトリックスを用いない場合、酸性物質および塩基性物質は、それぞれ第3実施形態で説明したような有機高分子として、基材表面に固定化されていることが望ましい。
- [0085] 高分子のマトリックスを用いる場合、高分子64には、酸性高分子、塩基性高分子お

よび中性高分子のいずれを用いてもよく、これらを混合して用いてもよい。マトリックスを形成する高分子は柔軟性を有することが好ましい。酸性高分子、塩基性高分子および中性高分子は、特に限定されないが、例えば第1実施形態で説明したものをそれぞれ使用可能である。酸性物質が表面に固定化された基材は、マトリックス中の塩基性高分子と接触することで、安定化するとともに酸／塩基結合を形成する。また、塩基性物質が表面に固定化された基材は、マトリックス中の酸性高分子と接触することで、安定化するとともに酸／塩基結合を形成する。よって、より安定で、高いイオン導電率を有するプロトン伝導体を得ることが可能となる。

[0086] 第5実施形態

本実施形態のプロトン伝導体についても、第1実施形態との相違点について説明する。図7は、本実施形態に係るプロトン伝導体から成形した膜の断面概略図(a)およびプロトン伝導体内部の概略図(b)を示す。

図7において、プロトン伝導体71の内部には、粒子状の基材72が分散している。基材72の周囲には、基材72を保持するマトリックスとなる高分子73が存在する。

[0087] 図7には示さないが、基材72の表面には、酸性物質または塩基性物質が第1層として共有結合により固定化されており、その上に、塩基性物質または酸性物質が第2層として酸／塩基結合により固定化されている。この酸／塩基結合部、すなわち基材粒子の表面近傍がイオン伝導経路となる。したがって、図7でマトリックスを形成している高分子73は、プロトン伝導体を形成する上で必要不可欠ではなく、高分子73を用いずにプロトン伝導体を得ることも可能である。

なお、基材表面に酸性物質や塩基性物質を固定化する方法は、第1～第3実施形態ですでに説明したとおりである。

[0088] 高分子のマトリックスを用いない場合、酸性物質が第1層として共有結合により固定化されており、その上に、塩基性物質が第2層として酸／塩基結合により固定化されている基材や、塩基性物質が第1層として共有結合により固定化されており、その上に、酸性物質が第2層として酸／塩基結合により固定化されている基材を、そのままプロトン伝導体として用いることができる。また、これらの基材を溶媒に分散させ、得られた分散液を任意の形状に成形する方法も便利である。例えば、分散液をキャストし

、乾燥し、必要に応じてプレスすることにより、プロトン伝導体を膜状に成形することができる。図7では、プロトン伝導体からなる膜を示したが、本実施形態のプロトン伝導体は、任意の形状に成形することができる。

[0089] 高分子のマトリックスを用いない場合、基材表面に共有結合により固定化される酸性物質または塩基性物質は、第3実施形態で説明したような有機高分子として固定化してもよい。

高分子のマトリックスを用いる場合、高分子73は、特に限定されないが、例えば、第4実施形態で説明した酸性高分子、塩基性高分子および中性高分子などを用いることができる。

[0090] 図8は、基材表面に酸性物質を共有結合により固定化した場合の、酸性物質と塩基性物質との酸／塩基結合状態を示す概念図であり、図8aは、基材表面の拡大概念図である。図8および図8aにおいて、粒子状の基材81の表面には、酸性物質である有機分子82の一端が、共有結合により固定化されている。有機分子82の他端には、酸性基であるスルホン酸基83が存在する。

[0091] 有機分子82は、基材81の表面に、シランカップリング反応を利用して固定化され、第1層を形成している。次に、有機分子82には、有機分子84が、酸／塩基結合により固定化され、第2層を形成している。有機分子84は、イミダゾール基85を有する塩基性物質である。よって、有機分子84のイミダゾール基85は、有機分子82のスルホン酸基83と互いに向き合って、酸／塩基結合を形成する。

[0092] 例えば、塩基性の有機分子を溶媒に溶解し、得られた溶液中に、酸性物質が固定化された基材を浸漬することにより、酸性物質の第1層上に、酸／塩基結合により、塩基性物質の第2層を固定化することができる。この際に用いる溶媒は、塩基性の有機分子が溶解するものであれば特に限定されないが、非極性の有機溶媒を好適に用いることができる。また、溶媒を用いずに、塩基性の有機分子を加熱し、熔融状態とし、その融液中に酸性物質が固定化された基材を浸漬させてもよい。また、塩基性の有機分子を加熱あるいは減圧環境下で、気化させて、第1層上に吸着させてもよい。

[0093] 有機分子84の一端に存在するイミダゾール基85は親水部である。よって、有機分

子84の他端が疎水部であれば、累積膜(LB膜)の形成が可能である。その場合、有機分子84には、一端に酸性基(親水部)を有し、他端に疎水部を有する有機分子を、酸／塩基結合により固定化して、第3層を形成する。さらに、有機分子84を用いて、累積膜の累積数を増加させることができる。

[0094] スルホン酸基を有する第1層は、スルホン酸基を導入可能な有機分子(カップリング剤)を基材表面上に固定化した後に、有機分子にスルホン酸基を導入して形成してもよいし、予めスルホン酸基を有する有機分子(カップリング剤)を、基材表面に固定化して形成してもよい。

[0095] 本実施形態でも、塩基性物質として、第1実施形態で例示したものと同様の塩基性基を有する塩基性分子を用いることができる。ただし、累積膜を形成する場合には、塩基性分子は、一端に親水部となる塩基性基を有し、他端に疎水部となるアルキル鎖を有することが好ましい。すなわち界面活性剤のように、分子内部に親水部と疎水部とを有する有機分子が好ましい。また、一端に塩基性基を有し、他端に二重結合等の重合性官能基を有する分子を用いて、重合性官能基を起点として高分子を成長させてもよい。

[0096] 本発明のプロトン伝導体を燃料電池の電解質膜として適用する場合、酸／塩基結合により固定化される塩基性分子の水溶性は、できるだけ低い方が望ましい。塩基性分子の水溶性を低減する観点からも、分子内にアルキル鎖のような疎水部を導入することが好ましい。具体的には、例えばメラミン、ベンズイミダゾール、ウラシルあるいはこれらの誘導体などを、塩基性物質として好適に用いることができる。

#### [0097] 第6実施形態

本実施形態のプロトン伝導体についても、第1実施形態との相違点について説明する。本実施形態では、基材として細孔もしくは貫通孔を有する多孔質体を用いる。貫通孔の内部には、酸性物質および塩基性物質の少なくとも一方が含まれており、酸性物質および塩基性物質の少なくとも一方が、貫通孔の内壁面に、共有結合により固定化されている。

[0098] 図9は、本実施形態に係るプロトン伝導体の一例の概略斜視図である。プロトン伝導体91は、貫通孔93を有するシート状の多孔体を基材92として含む。貫通孔93の



内部には、図示しないが、酸性物質と塩基性物質とが含まれている。貫通孔の内壁面には、酸性物質および／または塩基性物質が共有結合により固定化されて第1層を形成している。また、貫通孔93の内部には、酸性物質および／または塩基性物質が充填されているか、第1層の上に塩基性物質および／または酸性物質が第2層として酸／塩基結合により固定化されている。

なお、貫通孔の内壁面に酸性物質や塩基性物質を固定化する方法は、第1～第3実施形態ですでに説明したとおりである。

- [0099] 図9aは、スルホン酸基94を有する有機分子93をカップリング反応により貫通孔の内壁面に固定化した場合を概念的に示している。貫通孔の内壁面には、有機分子93が共有結合により固定化されて第1層を形成しており、第1層の上に、イミダゾール基96を有する有機分子95が、第2層として酸／塩基結合により固定化されている。よって、貫通孔の内壁面近傍に形成された酸／塩基結合部がイオン伝導経路となる。
- [0100] 本実施形態においても、第5実施形態と同様に、塩基性の有機分子を溶媒に溶解し、得られた溶液中に、酸性物質が固定化された基材を浸漬することにより、酸性物質の第1層上に、酸／塩基結合により、塩基性物質の第2層を固定化することができる。また、溶媒を用いずに、塩基性の有機分子を加熱し、熔融状態とし、その融液中に酸性物質が固定化された基材を浸漬させてもよい。また、塩基性の有機分子を加熱あるいは減圧環境下で、気化させて、第1層上に吸着させてもよい。
- [0101] 本実施形態においても、第5実施形態と同様に、累積膜(LB膜)の形成が可能である。また、スルホン酸基を有する第1層は、スルホン酸基を導入可能な有機分子(カップリング剤)を基材表面上に固定化した後に、有機分子にスルホン酸基を導入して形成してもよいし、予めスルホン酸基を有する有機分子(カップリング剤)を、基材表面に固定化して形成してもよい。
- [0102] 本実施形態においても、第5実施形態と同様に、塩基性物質として、第1実施形態で例示したものと同様の塩基性基を有する塩基性分子を用いることができる。また、累積膜を形成する場合には、塩基性分子は、界面活性剤のように、分子内部に親水部と疎水部とを有する有機分子が好ましい。また、一端に塩基性基を有し、他端に二重結合等の重合性官能基を有する分子を用いて、重合性官能基を起点として高分

子を成長させてもよい。また、多孔質体の細孔もしくは貫通孔に、酸性物質や塩基性物質を充填する場合、他の基材に固定化された酸性物質や塩基性物質を用いてもよい。

[0103] 酸性物質および塩基性物質を含ませた後の貫通孔に空隙が存在する場合、本発明のプロトン伝導体を電解質膜として用いる場合には、空隙を閉塞するように非電子伝導性物質を充填してもよい。空隙を閉塞することで、プロトン伝導体内をイオン以外の物質が透過するのを抑制することが可能となる。空隙を閉塞するために用いる非電子伝導性物質には、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリシロキサン、ポリアクリロニトリル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフォスファゼン、ポリスチレン等の炭化水素系もしくはフッ素系樹脂が挙げられる。本発明のプロトン伝導体を電極に含ませて用いる場合には、空隙を閉塞するように電子伝導性物質を充填してもよい。

[0104] 基材には、図9に示すような、貫通孔を有するシート状の多孔体に限らず、様々な形態の多孔体を用いることができる。基材の形態は、プロトン伝導体を用いる用途に応じて選択すればよい。例えば、燃料電池の電解質膜においては、膜の厚さ方向において、プロトンの移動経路が途切れずに形成されていることが望まれる。よって、電解質膜を形成する場合には、貫通孔を有するシート状の多孔体が好適である。ただし、例えば粒子状の多孔質体の細孔内に酸性物質および塩基性物質を充填し、成形して電解質膜を形成することもできる。この場合、粒子間の隙間が貫通孔と同様の役割を果たす。

[0105] 第7実施形態

本発明のプロトン伝導体を用いた燃料電池について説明する。

燃料電池は、一般に、電解質膜とこれを挟持する一対の電極とからなる膜電極用接合体(MEA)を含んでいる。図10は、MEAの概略平面図である。MEA103は、電解質膜101と、その一方の面に配されたカソード102と、他方の面に配されたアノード(図示せず)とを含む。電解質膜101は、カソード102とアノードとの間に配置されている。電解質膜と各電極とは、プレスなどにより一体化されている。

[0106] 図11は、一般的な燃料電池の断面概略図である。

燃料電池111は、電解質膜101と、カソード102と、アノード104とを含むMEA10

3を具備する。カソード102は、電解質膜101と接する触媒層102aと、その外側に配された拡散層102bからなる。アノード104は、電解質膜101と接する触媒層104aと、その外側に配された拡散層104bからなる。MEA103は、カソード102に酸化剤を供給する酸化剤流路115aを有するカソード側セパレータ115と、アノード104に燃料を供給する燃料流路116aを有するアノード側セパレータ116とで挟持されている。さらに、カソード側セパレータ115およびアノード側セパレータ116の外側には、それぞれ冷却水を流通させる冷却水流路115bおよび116bが形成されている。ただし、燃料電池が空冷の場合、冷却水流路は必ずしも必要ではない。

- [0107] MEAの電解質膜101には、本発明のプロトン伝導体を膜状に成形したものをを用いることができる。また、MEAのカソード102やアノードには、本発明のプロトン伝導体と、触媒粒子と、炭素粉末のような電子伝導性物質との複合物を用いることができる。こうして得られたMEAは、100℃～200℃の温度領域で、低湿度下においても、高出力を発揮する。よって、そのMEAを含む燃料電池も、同様の環境下において、高出力を発揮する。触媒には、Pt、Ruなどの貴金属が好ましく用いられる。
- [0108] プロトン伝導体から電解質膜を形成する場合、基材の形態は、特に限定されず、粉体、粒状物、微粒子、膜、シートなどを用いることができるが、アノードやカソードの触媒層にプロトン伝導体を含ませる場合には、粉体、粒状物、微粒子などを用いることが好ましい。
- [0109] なお、図10～11は、燃料電池の例示に過ぎず、本発明のプロトン伝導体が図示したような燃料電池への適用に限定されるわけではない。また、MEA以外の構造は特に限定されず、一般的な固体高分子型燃料電池と同様であればよい。また、カートリッジなどから液体燃料を燃料電池へ供給するポータブル型燃料電池にも適用できる。
- [0110] 本発明のプロトン伝導体を用いた燃料電池では、様々な燃料を用いることができる。例えば、従来と同様に、水素や、気体もしくは液体の炭化水素を用いることができる。炭化水素としては、例えば、メタノール、エタノール、エチレングリコールなどのアルコール類、ジメチルエーテル、ジメトキシメタン、トリメトキシメタン、トリオキサンなどのエーテル類を用いることができる。液体燃料は、水溶液として用いることが好ましいも

のを用いればよい。

- [0111] 次に、本発明を実施例に基づいて更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるわけではない。

《実施例1》

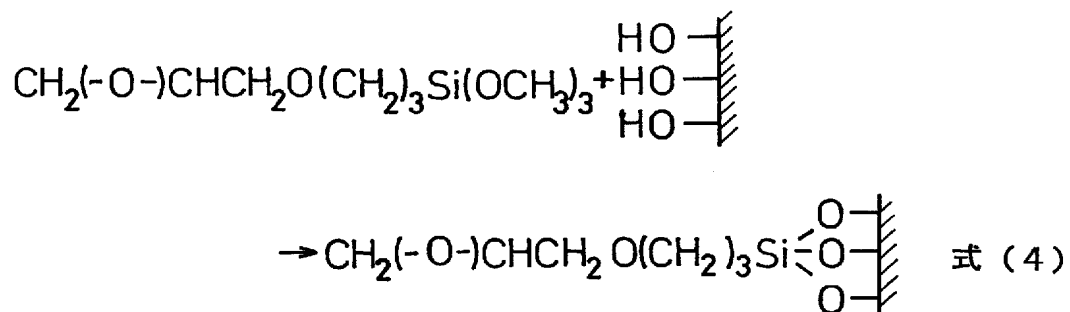
基材として無機微粒子を用い、基材表面にスルホン酸基を有する有機分子を共有結合により固定化し、基材を塩基性高分子中に分散させてプロトン伝導体を得た。以下にその手順を示す。

- [0112] 無機微粒子には、チタニア微粒子(平均粒子径30nm、比表面積50m<sup>2</sup>/g)を用いた。最初に有機分子の末端にエポキシ基を含んだアルコキシシラン化合物0.2gをトルエン溶媒10mlに溶解し、この溶液にチタニア微粒子1gを浸漬して、70℃で2時間反応させた。アルコキシシラン化合物には、

$$\text{CH}_2(-\text{O}-)\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$$
を用いた。(−O−)はエポキシ基の酸素を示す。

- [0113] この工程により、基材表面の水酸基(−OH)と上記アルコキシシラン化合物のアルコキシ基との間で、脱アルコール反応が起こり、基材表面に共有結合により有機分子が固定化された。脱アルコール反応は、下記式(4)に示すように進んだと考えられる。なお、式(4)では、「基材」に結合する3つの水酸基とアルコキシシラン化合物との反応を示しているが、1つのアルコキシシラン化合物分子は、1つの基材粒子もしくは複数の基材粒子と共有結合していてもよい。また、副生成物のアルコールは省略している。以降の化学式においても同様である。

- [0114] [化4]

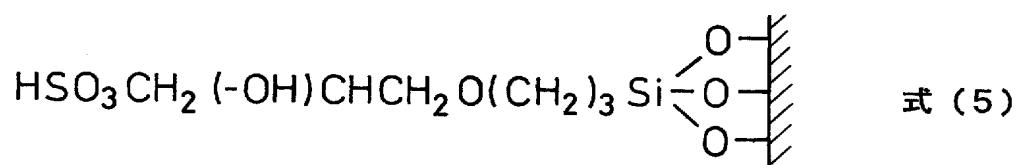


- [0115] 次に、基板表面に共有結合により固定化された有機分子に、酸性基の導入を行っ

た。ここでは、酸性基としてスルホン酸基を導入した。スルホン酸基の導入は、以下の手順で行った。

亜硫酸ナトリウム0.4gを水15mlに溶解し、この溶液に、有機分子が表面に固定化されたチタニア微粒子1gを浸漬し、70℃で2時間反応させた。これにより、式(5)に示すように、基材表面に固定化された有機分子にスルホン酸基が導入され、酸性物質が表面に固定化されたチタニア微粒子を得た。

[0116] [化5]



[0117] 次に、酸性物質が表面に固定化されたチタニア微粒子を、以下の手順により、塩基性高分子中に分散させ、プロトン伝導体を得た。

まず、ジメチルアセトアミド中に、塩基性高分子であるポリベンズイミダゾールを20重量%を溶解させた。得られた高分子溶液7.5g中に、酸性物質が表面に固定化されたチタニア微粒子0.9gを投入し、溶液中に超音波分散させた。

得られた分散液をガラス板上にナイフコートを用いてキャストし、乾燥させ、膜を得た。得られた膜を140℃で10分間加熱し、その後、ガラス板から剥がし取り、90℃で真空乾燥させ、プロトン伝導体膜1を得た。

[0118] 《実施例2》

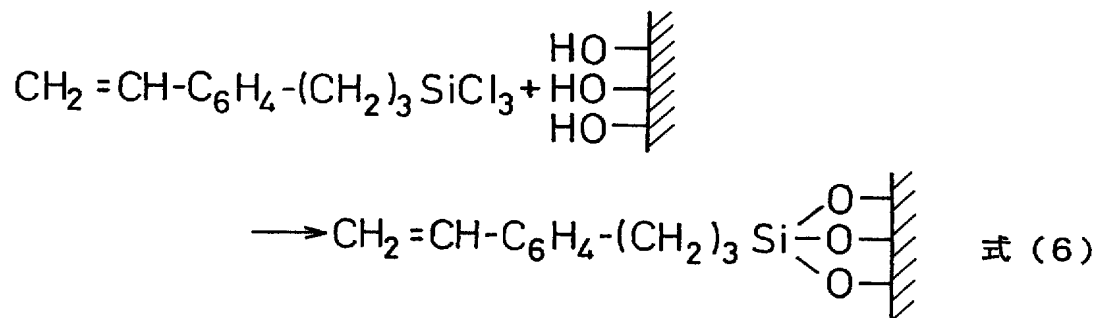
基材として実施例1と同じチタニア微粒子(平均粒子径30nm、比表面積50m<sup>2</sup>/g)を用い、基材表面に、実施例1とは異なる分子構造のスルホン酸基を有する有機分子を共有結合により固定化した。その後、基材を塩基性高分子中に分散させてプロトン伝導体を得た。以下にその手順を示す。

[0119] 最初に、分子中にベンゼン環を含んだクロロシラン化合物(CH<sub>2</sub>=CH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>)0.2gをトルエン溶媒10mlに溶解し、この溶液にチタニア微粒子1gを浸漬して、室温で2時間反応させた。

この工程により、基材表面の水酸基(-OH)とクロロシラン化合物のクロロ基との間

で脱塩化水素反応が起こり、基材表面と共有結合した有機分子からなる膜が形成された。脱塩化水素反応は、式(6)に示すように進んだと考えられる。

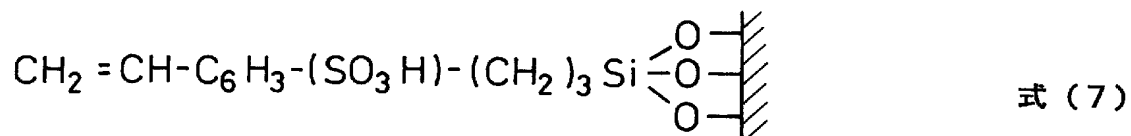
[0120] [化6]



[0121] 次に、基材表面に共有結合により固定化された有機分子に、酸性基の導入を行った。ここでは、酸性基としてスルホン酸基を導入した。スルホン酸基の導入は、以下の手順で行った。

クロロ硫酸1mlとクロロホルム10mlとを混合し、この溶液に、有機分子が表面に固定化されたチタニア微粒子1gを浸漬し、40℃で4時間反応させた。これにより、式(7)に示すように、基材表面に固定化された有機分子にスルホン酸基が導入され、酸性物質が表面に固定化されたチタニア微粒子を得た。これを、実施例1と同様の方法により、塩基性高分子中に分散させ、プロトン伝導体膜2を得た。

[0122] [化7]



[0123] 《実施例3》

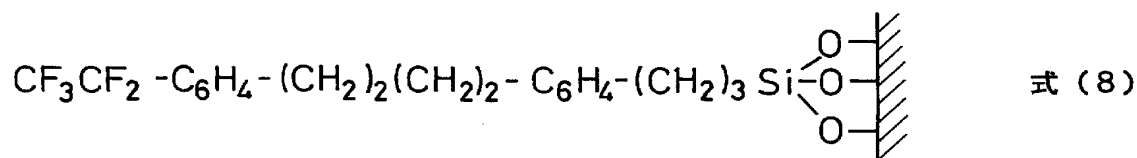
基材表面に、スルホン酸基を有する有機分子を累積して固定化し、その後、基材を塩基性高分子中に分散させてプロトン伝導体を得た。以下にその手順を示す。まず、実施例2と同様にして、チタニア微粒子(平均粒子径30nm、比表面積50m<sup>2</sup>/g)の表面水酸基とクロロシラン化合物( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3$ )とを反応させ、式(6)に示すように、第1有機分子を基材表面に固定化した。

[0124] 次に、基材表面に固定化された第1有機分子に、以下の手順により、第2有機分子

を導入した。

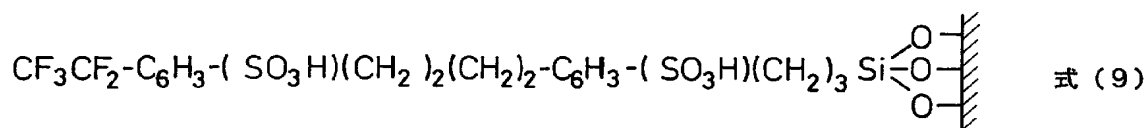
まず、第2有機分子( $\text{CF}_3\text{CF}_2-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_3\text{Br}$ ) 0.2gと、触媒としてアゾイソブチルニトリル(AIBN) 0.01gとを、トルエン溶媒10mlに溶解し、この溶液に、第1有機分子が固定化されたチタニア微粒子を浸漬し、60℃で2時間反応させた。この工程により、第2有機分子が第1有機分子と反応し、基材表面には、式(8)に示すような累積有機分子が固定化された。

[0125] [化8]



[0126] 次に、基材表面に共有結合により固定化された累積有機分子に、酸性基の導入を行った。ここでは、酸性基としてスルホン酸基を導入した。スルホン酸基の導入は、実施例2と同様に行った。その結果、式(9)に示すように、チタニア微粒子の表面に、2つのスルホン酸基を有する累積有機分子が固定化された。これを、実施例1と同様の方法により、塩基性高分子中に分散させ、プロトン伝導体膜3を得た。

[0127] [化9]



[0128] 《実施例4》

基材表面に、スルホン酸基を有する有機高分子を固定化し、その後、基材を塩基性高分子中に分散させてプロトン伝導体を得た。以下にその手順を示す。

まず、実施例2と同様にして、チタニア微粒子(平均粒子径30nm、比表面積50m<sup>2</sup>/g)の表面水酸基とクロロシラン化合物( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3$ )とを反応させ、式(6)に示すように、第1有機分子を基材表面に固定化した。

[0129] 次に、基材表面に固定化された第1有機分子に、以下の手順により、有機高分子を導入した。

まず、重合性官能基を有する有機分子である2-アクリルアミド-2-メチルプロパ

ンスルホン酸ナトリウム3gと、触媒としてアゾイソブチルニトリル(AIBN)0.01gとを、脱イオン水10mlに溶解し、この溶液中に、第1有機分子が固定化されたチタニア微粒子を浸漬し、60℃で4時間反応させた。この工程により、第1有機分子を起点として、重合性官能基を有する有機分子の重合が進行し、スルホン酸塩基を有する高分子が基材表面に固定化された。

[0130] スルホン酸塩基を有する高分子が固定化されたチタニア微粒子は、1モル/Lの塩酸水溶液に1時間浸漬し、スルホン酸塩基をプロトン化してスルホン酸基に転換した。こうして得られた、酸性物質が表面に固定化されたチタニア微粒子を、実施例1と同様の方法により、塩基性高分子中に分散させ、プロトン伝導体膜4を得た。

[0131] 《実施例5》

基材として有機微粒子を用い、基材表面にスルホン酸基を有する有機高分子を共有結合により固定化し、その後、基材を塩基性高分子中に分散させてプロトン伝導体を得た。以下にその手順を示す。

[0132] 有機微粒子には、ポリスチレン微粒子(平均粒子径5 $\mu$ m)を用いた。ポリスチレン微粒子には、アルゴン雰囲気下で、プラズマ処理(電力50W、圧力1Pa、時間30秒)を施し、表面にラジカル活性点を形成した。その後、アルゴン雰囲気下で、以下の重合反応を行った。

[0133] まず、重合性官能基を有する有機分子である2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム3gを脱イオン水10mlに溶解させ、この溶液中に、プラズマ処理後のポリスチレン微粒子を浸漬し、60℃で4時間反応させた。この工程により、ポリスチレン微粒子のラジカル活性点を起点として、重合性官能基を有する有機分子の重合が進行し、スルホン酸塩基を有する高分子が基材表面に固定化された。

[0134] スルホン酸塩基を有する高分子が固定化されたポリスチレン微粒子は、1モル/Lの塩酸水溶液に1時間浸漬し、スルホン酸塩をプロトン化してスルホン酸に転換した。こうして得られた、酸性物質が表面に固定化されたポリスチレン微粒子を、実施例1と同様の方法により、塩基性高分子中に分散させ、プロトン伝導体膜5を得た。

[0135] 《実施例6》

スルホン酸基を有する有機分子を共有結合により表面に固定化した基材と、塩基



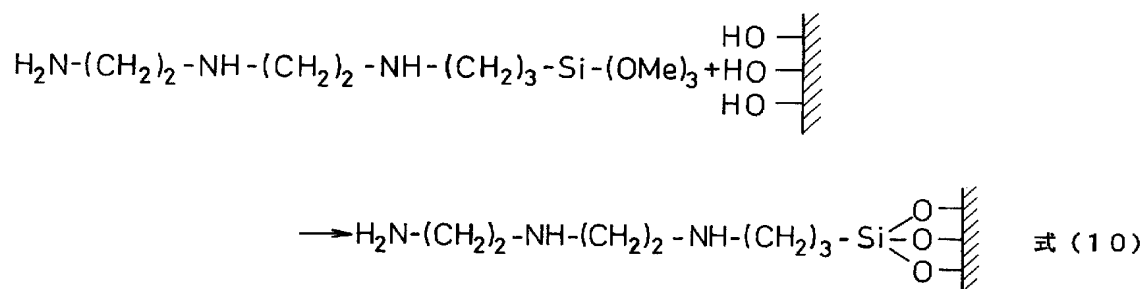
性基を有する有機分子を共有結合により表面に固定化した基材とを混合して、プロトン伝導体を得た。以下にその手順を示す。

[0136] スルホン酸基を有する有機分子を共有結合により表面に固定化した基材としては、実施例1と同じもの(すなわち式(5)で表される酸性物質が固定化されたチタニア微粒子)を調製した。

[0137] 塩基性基を有する有機分子を共有結合により表面に固定化した基材は、以下の手順で調製した。基材には実施例1と同様の無機微粒子、すなわちチタニア微粒子(平均粒子径30nm、比表面積 $50\text{m}^2/\text{g}$ )を用いた。

最初に、分子中にアミン基を含んだアルコキシシラン化合物( $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}-(\text{OMe})_3$ )0.2gを、トルエン溶媒10mlに溶解し、この溶液に、チタニア微粒子1gを浸漬して、 $70^\circ\text{C}$ で2時間反応させた。この工程により、基材表面の水酸基( $-\text{OH}$ )とアルコキシシラン化合物のアルコキシ基との間で脱アルコール反応が起こり、基材表面に塩基性物質が共有結合により固定化された。脱アルコール反応は、式(10)に示すように進行したと考えられる。

[0138] [化10]



[0139] 次に、酸性物質が表面に固定化されたチタニア微粒子と、塩基性物質が表面に固定化されたチタニア微粒子とを、以下の手順により複合させ、プロトン伝導体を得た。

アセトンと水とを重量比1:1で混合して得た溶媒20ml中に、酸性物質が表面に固定化されたチタニア微粒子0.9gと、塩基性物質が表面に固定化されたチタニア微粒子0.4gとを投入し、溶液中に超音波分散させた。この分散液をメンブレンフィルタを用いて減圧濾過し、フィルタ上で乾燥させ、プロトン伝導体を得た。得られたプロトン伝導体は、圧力 $50\text{kgf}/\text{cm}^2$ でシート状に成形した。得られたシートを $140^\circ\text{C}$ で10分間加熱した後、 $90^\circ\text{C}$ で真空乾燥させ、プロトン伝導体膜6を得た。

## [0140] 《実施例7》

基材としてシリカゲル(平均粒子径 $2\mu\text{m}$ 、比表面積 $300\text{m}^2/\text{g}$ )を用い、シリカゲルの細孔内に、スルホン酸基を有する有機分子を共有結合により固定化し、更に、スルホン酸基に塩基性分子を酸／塩基結合により結合させ、その後、基材を塩基性高分子中に分散させてプロトン伝導体を得た。以下にその手順を示す。

[0141] まず、基材としてシリカゲル1gを用いたこと以外、実施例1と同様にして、基材表面(細孔内壁面)にスルホン酸基を有する有機分子(すなわち式(5)で表される酸性物質)を固定化した。

[0142] 次に、以下の要領で、酸性物質が細孔内に固定化されたシリカゲルに、塩基性分子を導入した。まず、塩基性分子であるベンズイミダゾール1gをエタノール20mlに溶解し、この溶液中に、酸性物質が細孔内に固定化されたシリカゲル1gを浸漬し、攪拌した。その後、得られた分散液をメンブレンフィルタを用いて減圧濾過し、フィルタ上で乾燥させ、プロトン伝導体を得た。得られたプロトン伝導体は、実施例1と同様の方法により、塩基性高分子中に分散させ、プロトン伝導体7を得た。

## [0143] 《実施例8》

基材として、厚み方向の貫通孔を有する多孔質ガラス(平均孔径4nm、比表面積 $200\text{m}^2/\text{g}$ 、厚み0.5mm)を用い、貫通孔の内壁面に、スルホン酸基を有する有機分子を共有結合により固定化し、更に、スルホン酸基に塩基性分子を酸／塩基結合により結合させてプロトン伝導体を得た。

[0144] まず、基材として多孔質ガラス1gを用いたこと以外、実施例1と同様にして、基材表面(貫通孔内壁面)にスルホン酸基を有する有機分子(すなわち式(5)で表される酸性物質)を固定化した。

[0145] 次に、以下の要領で、酸性物質が貫通孔内に固定化された多孔質ガラスに、塩基性分子を導入した。まず、塩基性分子であるベンズイミダゾール1gをエタノール20mlに溶解し、この溶液中に、酸性物質が貫通孔内に固定化された多孔質ガラス1gを浸漬した。その後、溶液中から多孔質ガラスを取り出し、乾燥させ、 $140^\circ\text{C}$ で10分間加熱した後、 $90^\circ\text{C}$ で真空乾燥させ、プロトン伝導体膜8を得た。

## [0146] 《実施例9》

基材として、厚み方向の貫通孔を有する多孔質ガラス(平均孔径100nm、比表面積 $10\text{m}^2/\text{g}$ 、厚み0.5mm)を用い、貫通孔の内壁面に、酸性を呈する水酸基を共有結合により固定化し、更に、水酸基に塩基性分子を酸/塩基結合により結合させてプロトン伝導体を得た。

[0147] まず、基材表面(貫通孔内壁面)に水酸基を導入するために、基材に対して水蒸気プラズマ処理を行った。具体的には、多孔質ガラス0.5gを真空容器(圧力0.10 Torr)内に配置し、アルゴンキャリアガスとともに流量100ml/分で水蒸気を導入し、10分間、高周波電圧(出力100W)を印加し、水蒸気プラズマ処理を施した。基材表面に水酸基が導入されたことは、赤外線吸収スペクトルにおける $3560\text{cm}^{-1}$ の吸収の増大により確認した。

[0148] 次に、以下の要領で、酸性の水酸基が貫通孔内に固定化された多孔質ガラスに、塩基性分子を導入した。まず、塩基性分子であるイミダゾール10gをビーカーに入れ、加熱して、溶融させ、その融液中に、多孔質ガラスを浸漬し、貫通孔内に融液を含浸させた。その後、融液中から多孔質ガラスを取り出し、常温で乾燥させ、プロトン伝導体膜9を得た。

[0149] 《実施例10》

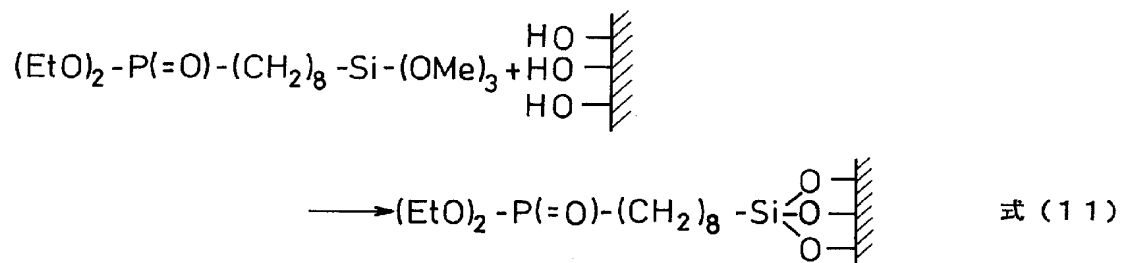
基材として、厚み方向の貫通孔を有する多孔質ガラス(平均孔径100nm、比表面積 $10\text{m}^2/\text{g}$ 、厚み0.5mm)を用い、貫通孔の内壁面に、リン酸基を有する有機分子を共有結合により固定化し、更に、リン酸基に塩基性分子を酸/塩基結合により結合させてプロトン伝導体を得た。

[0150] まず、基材表面(貫通孔内壁面)に水酸基を導入するために、実施例9と同様の水蒸気プラズマ処理を多孔質ガラス0.5gに施した。基材表面に水酸基が導入されたことは、赤外線吸収スペクトルにおける $3560\text{cm}^{-1}$ の吸収の増大により確認した。

[0151] 次に、分子中にリン酸エトキシ基を含んだアルコキシシラン化合物( $(\text{EtO})_2\text{P}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_8-\text{Si}-(\text{OMe})_3$ )0.2gを、トルエン溶媒10mlに溶解し、この溶液に、水酸基が導入された多孔質ガラス0.5gを浸漬して、 $70^\circ\text{C}$ で2時間反応させた。この工程により、基材表面の水酸基( $-\text{OH}$ )とアルコキシシラン化合物のアルコキシ基との間で脱アルコール反応が起こり、基材表面にリン酸エトキシ基を含む有機分子が

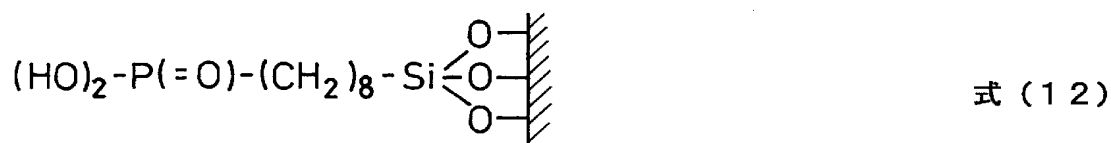
固定化された。脱アルコール反応は、式(11)に示すように進行したと考えられる。

[0152] [化11]



[0153] 得られた多孔質ガラスを、3重量%の塩酸水溶液中に浸漬し、リン酸エトキシ基を加水分解により、リン酸基に転換した。こうして、式(12)に示すような酸性物質が貫通孔内に固定化された多孔質ガラスを得た。これに対して、実施例9と同様の方法で、塩基性物質であるイミダゾールを導入し、プロトン伝導体膜10を得た。

[0154] [化12]



[0155] 《実施例11》

基材として、厚み方向の貫通孔を有する多孔質ガラス(平均孔径100nm、比表面積10m<sup>2</sup>/g、厚み0.5mm)を用い、貫通孔の内壁面に、リン酸基を有する有機高分子を共有結合により固定化し、更に、リン酸基に塩基性分子を酸/塩基結合により結合させてプロトン伝導体を得た。

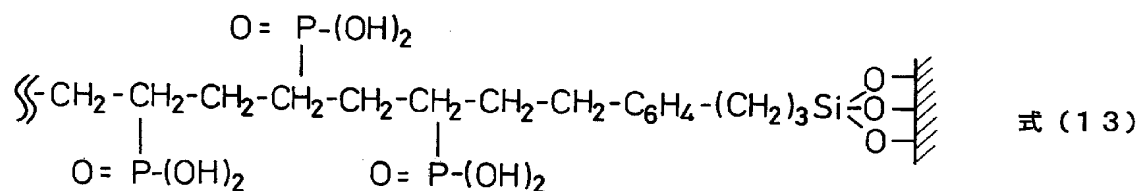
[0156] まず、基材表面(貫通孔内壁面)に水酸基を導入するために、実施例9と同様の水蒸気プラズマ処理を多孔質ガラス0.5gに施した。基材表面に水酸基が導入されたことは、赤外線吸収スペクトルにおける3560cm<sup>-1</sup>の吸収の増大により確認した。

[0157] 次に、基材として水酸基が導入された上記多孔質ガラス1gを用いたこと以外、実施例2と同様にして、基材表面(貫通孔内壁面)に重合性官能基を有する有機分子(すなわち式(6)で表される有機分子)を固定化した。

[0158] 次に、貫通孔内に固定化された式(6)で表される有機分子に、以下の手順により、重合性官能基とリン酸基とを有する有機高分子を導入した。

まず、リン酸基を含む有機分子( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$ ) 1gと、触媒としてアゾイソブチルニトリル(AIBN) 0.05gとを、エタノール溶媒10mlに溶解し、この溶液中に、式(6)で表される有機分子が固定化された多孔質ガラスを浸漬し、60℃で2時間反応させた。この工程により、重合性官能基とリン酸基とを有する有機分子の重合が進行し、貫通孔内に式(13)で示されるような高分子が固定化された。その後、実施例9と同様の方法で、塩基性物質であるイミダゾールを基材に導入し、プロトン伝導体膜11を得た。

[0159] [化13]



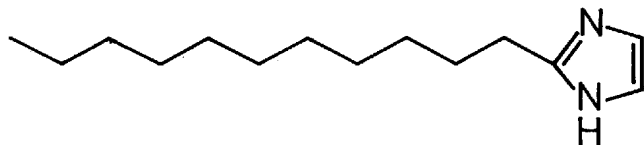
[0160] 《実施例12》

基材として、厚み方向の貫通孔を有する多孔質ガラス(平均孔径100nm、比表面積 $10\text{m}^2/\text{g}$ 、厚み0.5mm)を用い、貫通孔の内壁面に、リン酸基を有する有機分子を共有結合により固定化し、更に、酸性分子と塩基性分子とを酸/塩基結合により累積させて、プロトン伝導体を得た。

[0161] まず、基材表面(貫通孔内壁面)に水酸基を導入するために、実施例9と同様の水蒸気プラズマ処理を多孔質ガラス0.5gに施した。基材表面に水酸基が導入されたことは、赤外線吸収スペクトルにおける $3560\text{cm}^{-1}$ の吸収の増大により確認した。

[0162] 次に、分子中にイミダゾール基を有する塩基性物質であるウンデシルイミダゾール0.2gを、トルエン溶媒10mlに溶解し、この溶液に、水酸基を導入した多孔質ガラス0.5gを室温で1時間浸漬し、乾燥させた(工程A)。ウンデシルイミダゾールの構造を式(14)に示す。

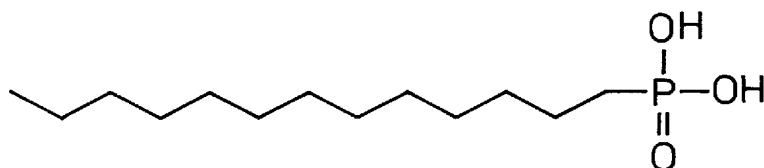
[0163] [化14]



式(14)

[0164] 引き続いて、分子中にリン酸基を有する酸性物質であるドデシルリン酸0.2gを、水10mlに溶解し、この溶液に、ウンデシルイミダゾールを導入後の多孔質ガラス0.5gを室温で1時間浸漬し、乾燥させた(工程B)。ドデシルリン酸の構造を式(15)に示す。

[0165] [化15]



式(15)

[0166] 上記のように、基材を塩基性溶液に浸漬する工程Aと、酸性溶液に浸漬する工程Bとを、交互にそれぞれ25回ずつ繰り返し、貫通孔内に、酸性分子と塩基性分子とが交互に積層された累積膜を形成し、プロトン伝導体膜12を得た。

[0167] 《実施例13》

実施例12で得られたプロトン伝導体膜12の貫通孔の空隙に、以下の要領で、非電子伝導性物質を充填した。具体的には、スチレン( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ )10gと、触媒としてアゾイソブチルニトリル(AIBN)0.5gとを溶解した溶液中に、プロトン伝導体膜12を浸漬し、40℃で4時間反応させ、プロトン伝導体膜13を得た。この工程により、貫通孔に残されていた空隙は、非電子伝導性のポリスチレン鎖により閉塞された。

[0168] 《比較例1》

比較用のプロトン伝導体膜Aとして、高分子電解質膜であるDu Pont社製のNafion117(登録商標)を用意した。Nafion117はパーフルオロカーボンスルホン酸を膜状に成形したものである。

[0169] (評価1)

実施例のプロトン伝導体膜1～13および比較例のプロトン伝導体膜Aのイオン導電

率を評価した。イオン導電率の評価は、試料であるプロトン伝導体膜を2枚の金電極で挟み、120℃の恒温槽内において、相対湿度20%となる窒素ガス流通下で、交流インピーダンス測定により行った。表1に結果を示す。

[0170] [表1]

実施例番号	プロトン伝導体膜	イオン導電率 (S/cm)
実施例 1	プロトン伝導体膜 1	$3.8 \times 10^{-3}$
実施例 2	プロトン伝導体膜 2	$4.6 \times 10^{-3}$
実施例 3	プロトン伝導体膜 3	$7.5 \times 10^{-3}$
実施例 4	プロトン伝導体膜 4	$5.7 \times 10^{-2}$
実施例 5	プロトン伝導体膜 5	$1.1 \times 10^{-3}$
実施例 6	プロトン伝導体膜 6	$4.2 \times 10^{-3}$
実施例 7	プロトン伝導体膜 7	$8.2 \times 10^{-3}$
実施例 8	プロトン伝導体膜 8	$2.2 \times 10^{-3}$
実施例 9	プロトン伝導体膜 9	$5.1 \times 10^{-3}$
実施例 10	プロトン伝導体膜 10	$6.5 \times 10^{-3}$
実施例 11	プロトン伝導体膜 11	$8.2 \times 10^{-2}$
実施例 12	プロトン伝導体膜 12	$7.8 \times 10^{-2}$
実施例 13	プロトン伝導体膜 13	$7.6 \times 10^{-2}$
比較例 1	プロトン伝導体膜 A	$9.7 \times 10^{-4}$

[0171] 表1に示すように、プロトン伝導体膜1～13は、プロトン伝導体膜Aよりもイオン導電性が優れていた。すなわち、120℃で相対湿度20%の環境下においても、実施例のプロトン伝導体膜においては、イオン伝導経路が失われずに確保されていた。これは、プロトン伝導体膜1～13の内部では、100℃以上の温度領域でも酸／塩基結合が維持されており、かつ酸性物質および塩基性物質の少なくとも一方が基材表面に共有結合により強固に固定化されているためと考えられる。

[0172] 《実施例14》

実施例1～13で作製したプロトン伝導体膜1～13を電解質膜に用いて、それぞれ燃料電池1～13を作製し、それらの発電特性を評価した。プロトン伝導体膜1～13

は、いずれも厚みを約 $50\mu\text{m}$ に調整してから燃料電池に用いた。膜厚の調整は、切削などにより行った。

[0173] 燃料電池1～13は、以下の手順で作製した。

まず、プロトン伝導体膜の両面に、アノードおよびカソードを配置して、膜電極接合体(MEA)を作製した。MEAは、一対の導電性カーボン製セパレータで挟持した。アノード側に配置されたセパレータのアノードとの対向面には、燃料流路となる溝を形成し、カソード側に配置されたセパレータのカソードとの対向面には、空気流路となる溝を形成した。アノードには、Pt-Ru触媒が担持された電極(Electrochem社製、Pt担持量 $1\text{mg}/\text{cm}^2$ )を用い、カソードには、Pt触媒が担持された電極(Electrochem社製、Pt担持量 $1\text{mg}/\text{cm}^2$ )を用いた。なお、MEAにおける発電領域の面積は、 $1\text{cm}^2$ とした。

[0174] 《比較例2》

高分子電解質膜であるDu Pont社製のNafion112(登録商標)(厚み $50\mu\text{m}$ )を電解質膜に用いて、実施例14と同様の方法で、比較用の燃料電池Aを作製した。Nafion112はパーフルオロカーボンスルホン酸を膜状に成形したものである。

[0175] (評価2)

燃料に水素ガスを用いて、実施例の燃料電池1～13および比較例の燃料電池Aの発電試験を行った。発電条件は、以下の通りである。

燃料:供給量 $30\text{ml}/\text{分}$ 、ガス温度 $80^\circ\text{C}$ 、ガスの相対湿度 $100\%$

空気:供給量 $200\text{ml}/\text{分}$ 、ガス温度 $75^\circ\text{C}$ 、ガスの相対湿度 $100\%$

電池温度: $120^\circ\text{C}$

第1評価項目:開回路電圧(OCV)

第2評価項目:電流密度 $0.1\text{A}/\text{cm}^2$ における電池電圧(V)

結果を表2に示す。

[0176] [表2]



実施例番号	燃料電池	OCV (V)	発電時 電池電圧 (V)
実施例 1 4	燃料電池 1	0.96	0.56
	燃料電池 2	0.96	0.58
	燃料電池 3	0.97	0.65
	燃料電池 4	0.96	0.70
	燃料電池 5	0.98	0.23
	燃料電池 6	0.97	0.59
	燃料電池 7	0.97	0.65
	燃料電池 8	0.96	0.43
	燃料電池 9	0.92	0.21
	燃料電池 10	0.92	0.64
	燃料電池 11	0.95	0.70
	燃料電池 12	0.94	0.71
	燃料電池 13	1.02	0.72
比較例 2	燃料電池 A	0.95	0.16

[0177] 表2に示すように、燃料電池1～13は、すべて発電を行うことが可能であり、かつ、燃料電池Aよりも発電時の電池電圧が向上しており、高出力であった。これは、電解質膜として用いたプロトン伝導体膜1～13のプロトン導電率が、上記条件下では、Nafion112よりも優れているためと考えられる。

[0178] 燃料電池13では、最も高い開回路電圧(OCV)が得られた。これは、プロトン伝導体膜の貫通孔の空隙に、非電子伝導性物質を充填したことにより、プロトン伝導体膜の燃料ガスおよび空気に対するガス透過性が抑制されたことによると考えられる。

[0179] 《実施例15》

実施例1で説明したプロトン伝導体を利用して、以下の要領で、燃料電池の電極を作製した。

まず、実施例1と同様の方法で、酸性物質が表面に固定化されたチタニア微粒子を調製した。このチタニア微粒子と、触媒粒子と、バインダとを、それぞれ重量比1:1:0.5で混合し、触媒組成物を得た。

[0180] 触媒粒子には、白金触媒を担持した炭素粒子を用いた。炭素粒子には、平均一次粒子径が30nmのケッチェンブラックEC(オランダ国、AKZO Chemie社製)を用い、これに平均粒子径が3nmの白金触媒を担持させた。触媒粒子に含まれる白金量

は50重量%とした。バインダには、Du Pont社製のNafion(登録商標)を用いた。Nafionは、エタノールとイソプロパノールとの混合溶媒に溶解させた状態で用いた。

- [0181] 触媒組成物は、50  $\mu$  mのギャップを有するコータを用いて、厚み360  $\mu$  mのカーボンペーパー(東レ(株)製)上に塗布し、真空乾燥させた。その後、触媒組成物の塗膜を担持したカーボンペーパーを、塩基性物質であるポリベンズイミダゾールを2重量%含むジメチルアセトアミド溶液中に浸漬した。この工程により、触媒組成物の塗膜中に含まれているチタニア微粒子に、塩基性物質であるポリベンズイミダゾールが導入され、プロトン伝導体が生成した。こうして、プロトン伝導体と、触媒粒子と、バインダとを含む触媒層が形成された。その後、触媒層を担持したカーボンペーパーを140℃で20分間加熱し、90℃で真空乾燥させ、電極を得た。得られた電極をアノードおよびカソードとして用い、実施例13のプロトン伝導体(厚み約50  $\mu$  m)を電解質膜として用いて、実施例14と同様の方法で、燃料電池Xを作製した。

[0182] 《実施例16》

実施例6で説明したプロトン伝導体を利用して、以下の要領で、燃料電池の電極を作製した。

まず、実施例6と同様の方法で、酸性物質が表面に固定化されたチタニア微粒子(微粒子A)と、塩基性物質が表面に固定化されたチタニア微粒子(微粒子B)とを調製した。微粒子Aと、微粒子Bと、触媒粒子と、バインダとを、それぞれ重量比1:0.5:1:1で混合し、触媒組成物を得た。触媒粒子およびバインダには、実施例15と同じものを用いた。

- [0183] 触媒組成物は、50  $\mu$  mのギャップを有するコータを用いて、厚み360  $\mu$  mのカーボンペーパー(東レ(株)製)上に塗布し、90℃で真空乾燥させ、触媒層を形成した。こうして得られた電極をアノードおよびカソードとして用い、実施例13のプロトン伝導体(厚み約50  $\mu$  m)を電解質膜として用いて、実施例14と同様の方法で、燃料電池Yを作製した。

[0184] 《実施例17》

実施例8で説明したプロトン伝導体を利用して、以下の要領で、燃料電池の電極を作製した。

実施例8と同様の方法で、プロトン伝導体を作製し、これをガラスカッタと乳鉢を用いて、平均粒子径 $30\mu\text{m}$ になるまで粉碎した。粉碎されたイオン伝導体と、触媒粒子と、バインダとを、それぞれ重量比1:1:1で混合し、触媒組成物を得た。触媒粒子およびバインダには、実施例15と同じものを用いた。

[0185] 触媒組成物は、 $50\mu\text{m}$ のギャップを有するコータを用いて、厚み $360\mu\text{m}$ のカーボンペーパー(東レ(株)製)上に塗布し、 $90^{\circ}\text{C}$ で真空乾燥させ、触媒層を形成した。こうして得られた電極をアノードおよびカソードとして用い、実施例13のプロトン伝導体(厚み約 $50\mu\text{m}$ )を電解質膜として用いて、実施例14と同様の方法で、燃料電池Zを作製した。

[0186] 《比較例3》

比較のために、本発明のプロトン伝導体を含まない電極を作製した。すなわち、触媒粒子と、バインダとを、それぞれ重量比1:1で混合し、触媒組成物を得た。触媒粒子およびバインダには、実施例15と同じものを用いた。

[0187] 触媒組成物は、 $50\mu\text{m}$ のギャップを有するコータを用いて、厚み $360\mu\text{m}$ のカーボンペーパー(東レ(株)製)上に塗布し、 $90^{\circ}\text{C}$ で真空乾燥させ、触媒層を形成した。こうして得られた電極をアノードおよびカソードとして用い、実施例13のプロトン伝導体(厚み約 $50\mu\text{m}$ )を電解質膜として用いて、実施例14と同様の方法で、燃料電池Cを作製した。

[0188] (評価3)

燃料に水素ガスを用いて、実施例の燃料電池X、YおよびZならびに比較例の燃料電池Cの発電試験を行った。発電条件は、以下の通りである。

燃料:供給量 $30\text{ml}/\text{分}$ 、ガス温度 $80^{\circ}\text{C}$ 、ガスの相対湿度 $0\%$

空気:供給量 $200\text{ml}/\text{分}$ 、ガス温度 $75^{\circ}\text{C}$ 、ガスの相対湿度 $0\%$

電池温度: $120^{\circ}\text{C}$

第1評価項目:開回路電圧(OCV)

第2評価項目:電流密度 $0.1\text{A}/\text{cm}^2$ における電池電圧(V)

結果を表3に示す。

[0189] [表3]

実施例番号	燃料電池	OCV (V)	発電時 電池電圧 (V)
実施例 1 5	燃料電池 X	1. 0 4	0. 7 6
実施例 1 6	燃料電池 Y	1. 0 3	0. 5 8
実施例 1 7	燃料電池 Z	1. 0 3	0. 6 4
比較例 3	燃料電池 C	1. 0 2	0

[0190] 表3に示すように、燃料電池Cは、開回路電圧は得られるものの、 $0.1\text{A}/\text{cm}^2$ の電流密度で発電を行うことはできなかった。一方、燃料電池X～Zは、いずれも発電を行うことが可能であり、発電時の電圧も高く、優れた発電特性を示した。燃料電池X～Zと燃料電池Cは、いずれも同じ電解質膜を用いていることから、発電特性の違いは、電極特性の違いによると考えられる。すなわち、燃料電池X～Zの電極は、上記のような高温で低湿度の環境下でも、良好な電極特性を示すものであると言える。これは電極中のイオン伝導体が、高温で低湿度の環境下でも、高いイオン導電率を示すことによると考えられる。

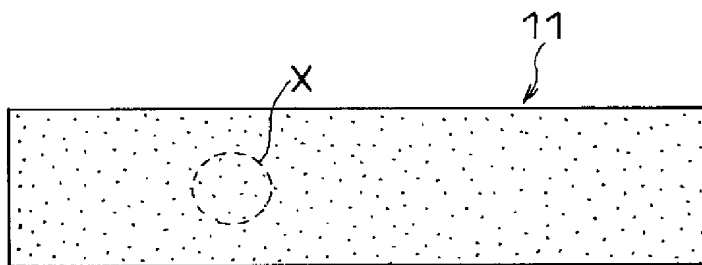
#### 産業上の利用可能性

[0191] 本発明は、高温領域で、低湿度下においても、安定して良好なイオン導電率を発現するプロトン伝導体を提供するものであり、用途は特に限定されないが、燃料電池を始めとする様々な電気化学デバイス、例えば一次電池、二次電池、電気化学キャパシタ、各種ガスセンサ、エレクトロクロミック素子などに適用することができる。

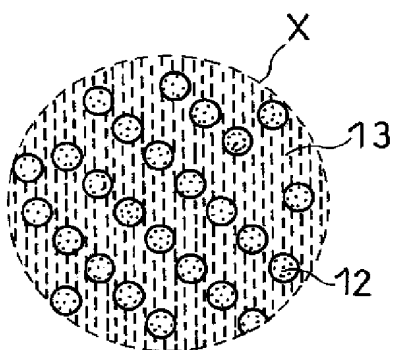
## 請求の範囲

- [1] 基材と、酸性物質と、塩基性物質と、を有するプロトン伝導体であって、  
前記酸性物質が、プロトンを有し、  
前記プロトンの少なくとも一部は、前記塩基性物質により解離されており、  
前記酸性物質および前記塩基性物質の少なくとも一方は、前記基材表面に固定化されている、プロトン伝導体。
- [2] 前記酸性物質および前記塩基性物質の少なくとも一方の少なくとも一部は、高分子であり、前記基材が前記高分子のマトリックス中に保持されている、請求項1記載のプロトン伝導体。
- [3] 前記酸性物質および前記塩基性物質の両方が、前記基材表面に固定化されている、請求項1記載のプロトン伝導体。
- [4] 前記基材は、細孔もしくは貫通孔を有する多孔質体であり、前記酸性物質および前記塩基性物質の少なくとも一方は、前記多孔質体の細孔もしくは貫通孔の内部に含まれている、請求項1記載のプロトン伝導体。
- [5] 前記酸性物質および前記塩基性物質の少なくとも一方は、分子内に親水部と疎水部とを有する有機化合物である、請求項4記載のプロトン伝導体。
- [6] 前記有機化合物が、前記細孔もしくは貫通孔の内部で累積膜を形成している、請求項5記載のプロトン伝導体。
- [7] さらに、非電子伝導性物質を含み、前記非電子伝導性物質が、前記細孔の少なくとも一部を閉塞している、請求項4記載のプロトン伝導体。
- [8] 前記多孔質体が、少なくとも貫通孔を有する、請求項4記載のプロトン伝導体。
- [9] 前記基材は、無機物質からなる、請求項1記載のプロトン伝導体。
- [10] 請求項1記載のプロトン伝導体を含んだ電解質膜。
- [11] 請求項1記載のプロトン伝導体を含んだ電極。
- [12] アノード、カソードおよびそれらの間に介在する電解質膜を含み、前記電解質膜が、請求項10記載の電解質膜である燃料電池。
- [13] アノード、カソードおよびそれらの間に介在する電解質膜を含み、前記アノードおよび前記カソードの少なくとも一方が請求項11記載の電極である燃料電池。

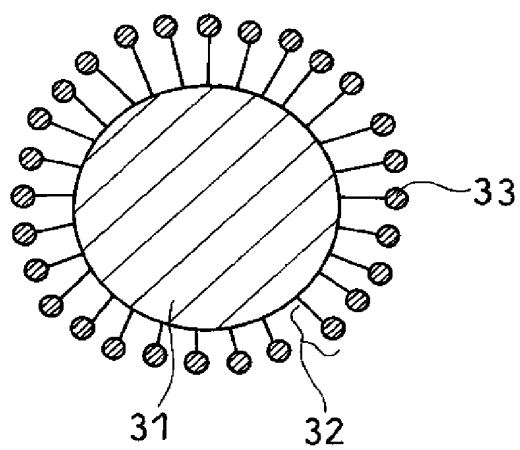
[図1]



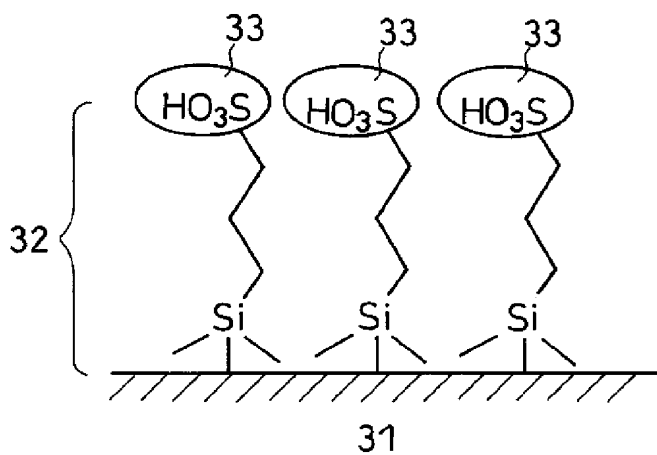
[図2]



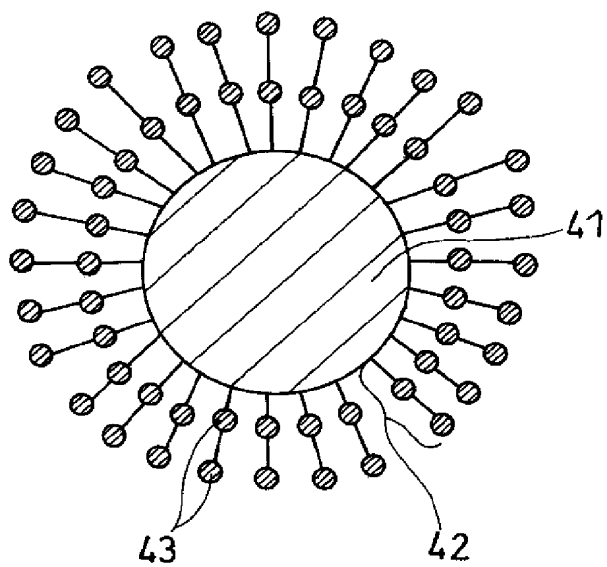
[図3]



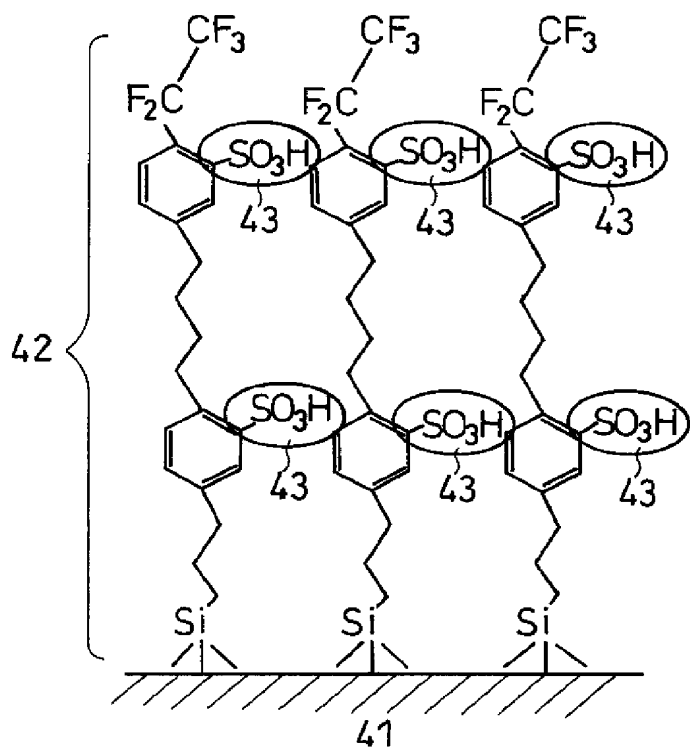
[図3a]



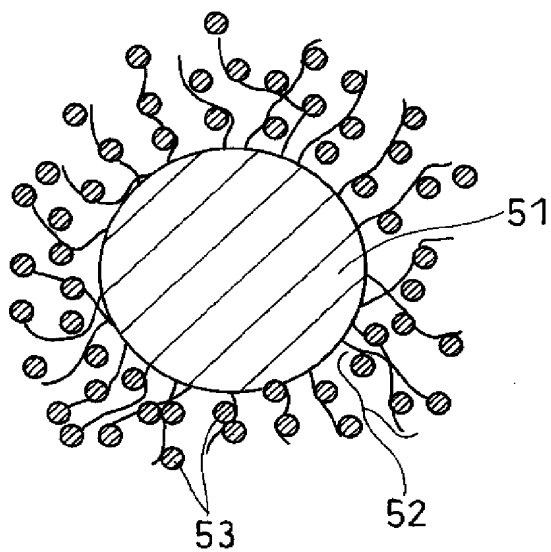
[図4]



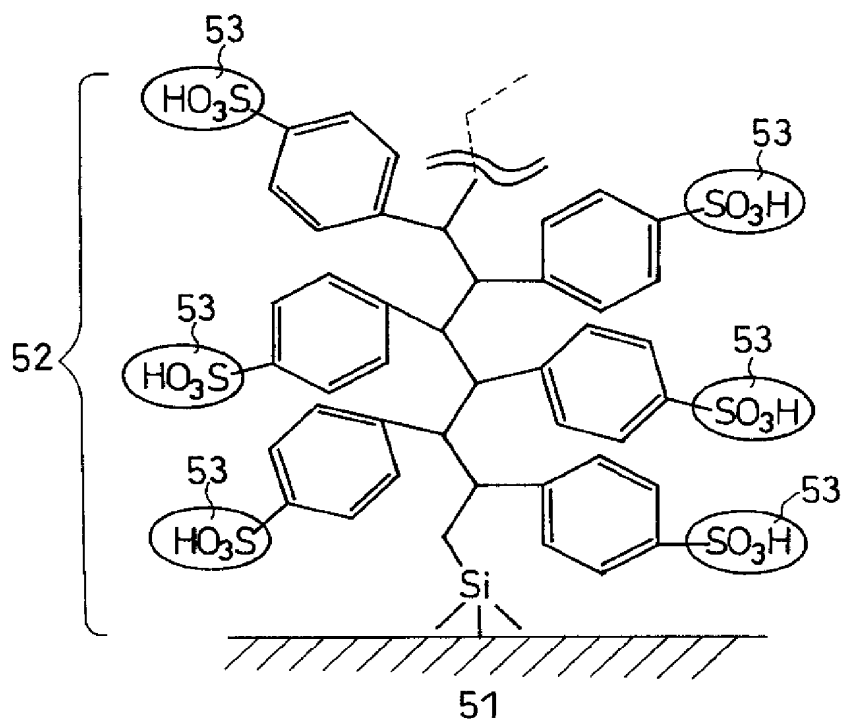
[図4a]



[図5]



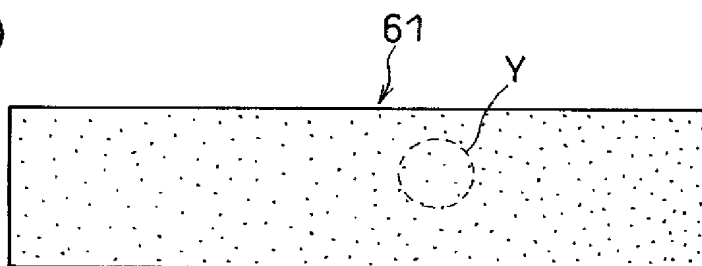
[図5a]



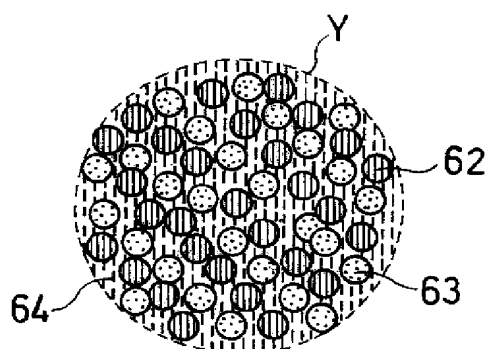


[図6]

(a)

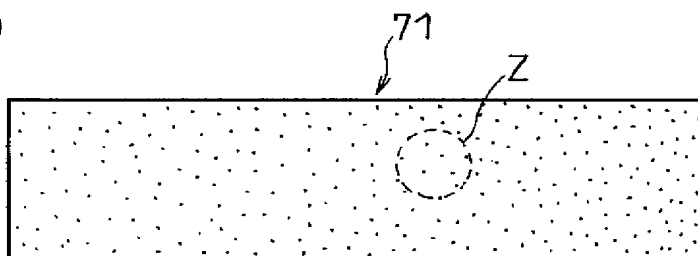


(b)

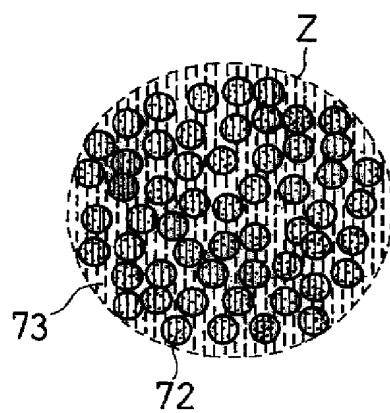


[図7]

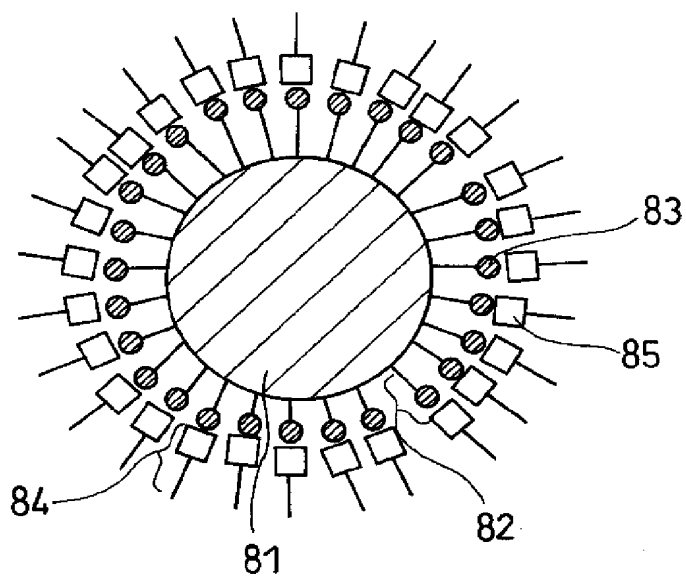
(a)



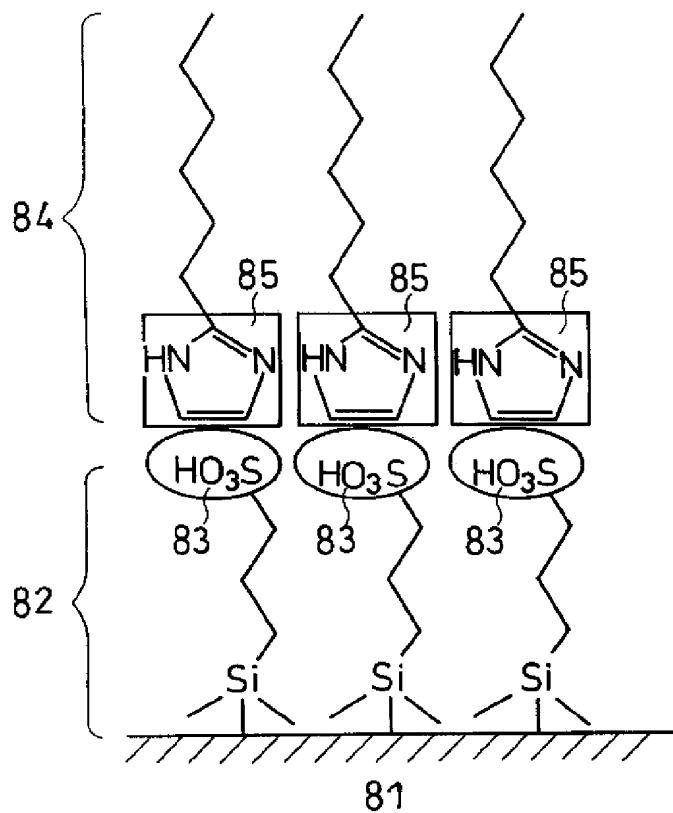
(b)



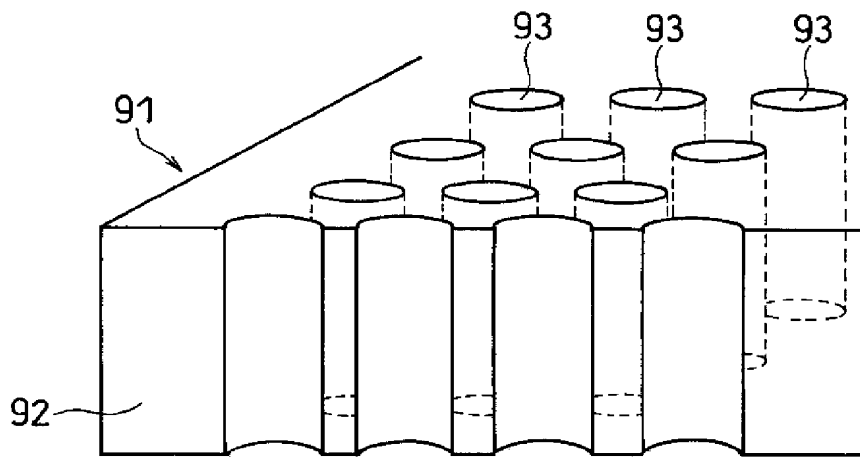
[図8]



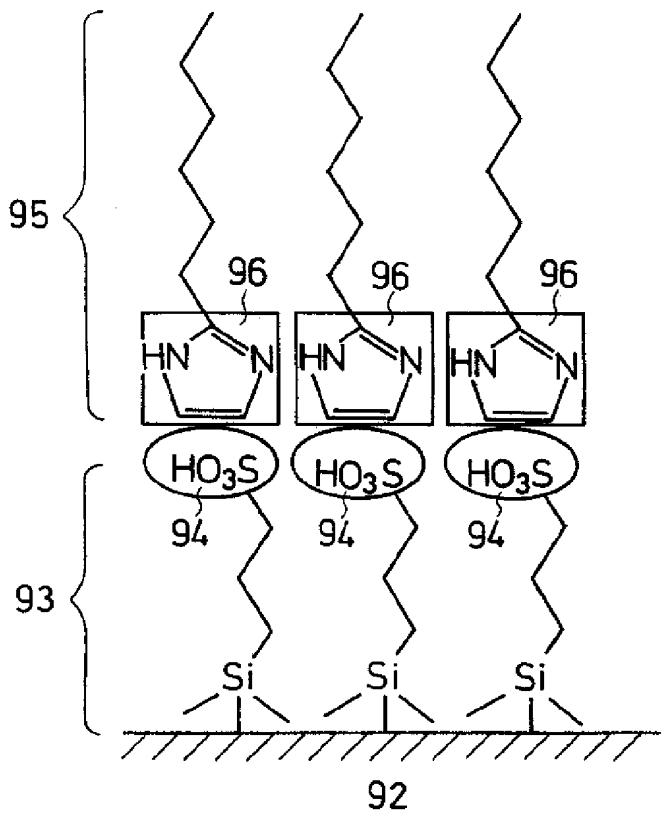
[図8a]



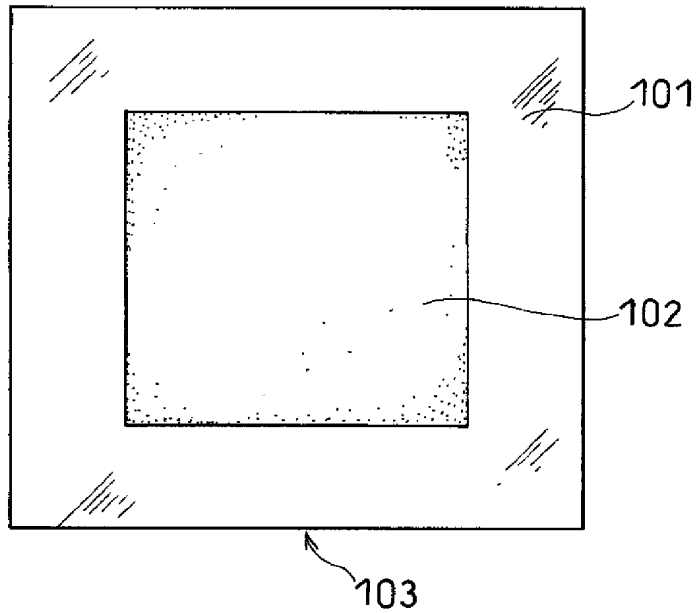
[図9]



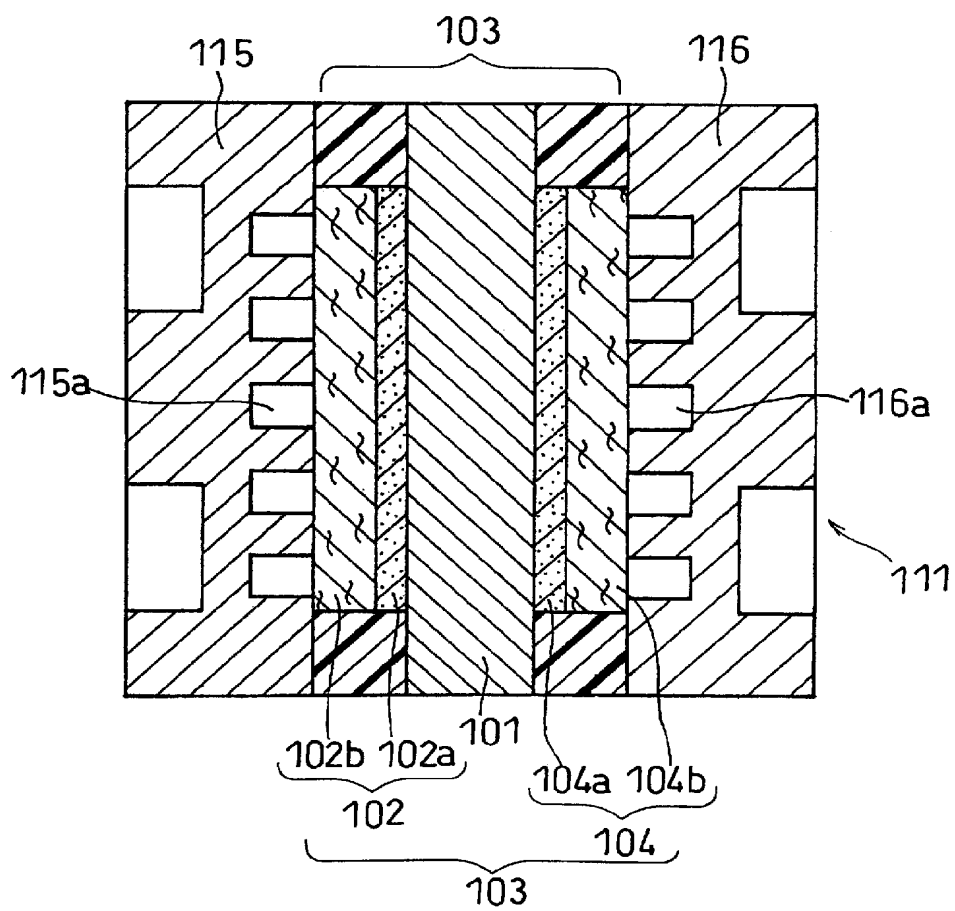
[図9a]



[図10]



[図11]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/007117

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> H01B1/06, H01M4/86, 8/02, 8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> H01B1/06, H01M4/86, 8/02, 8/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2002-246041 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 30 August, 2002 (30.08.02), Claims; Par. Nos. [0013] to [0017]; Fig. 2 & EP 1278260 A1 Claims; Fig. 13	1-3, 9-13 4-5, 8 6-7
Y	JP 2003-263999 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 19 September, 2003 (19.09.03), Claims; Fig. 3 & EP 1345280 A1 Claims; Fig. 3	4-5, 8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 May, 2005 (18.05.05)

Date of mailing of the international search report

07 June, 2005 (07.06.05)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/007117

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-257453 A (Toray Industries, Inc.), 12 September, 2003 (12.09.03), Claims (Family: none)	4-5, 8

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> H01B1/06, H01M4/86, 8/02, 8/10

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> H01B1/06, H01M4/86, 8/02, 8/10

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

## 国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2002-246041 A (松下電器産業株式会社) 2002.08.30 【特許請求の範囲】、【0013】 - 【0017】、【図2】	1-3, 9-13
Y	& E P 1278260 A1 claims, Fig.13	4-5, 8
A		6-7
Y	J P 2003-263999 A (株式会社豊田中央研究所) 2003.09.19 【特許請求の範囲】、【図3】	4-5, 8
	& E P 1345280 A1 claims, Fig.3	

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.05.2005

国際調査報告の発送日

07.6.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 寛之

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4X

2930

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2003-257453 A (東レ株式会社) 2003.09.12【特 許請求の範囲】(ファミリーなし)	4-5, 8